

综述

拓扑半金属及磁性拓扑材料的单晶生长*

王欢¹⁾²⁾ 何春娟¹⁾²⁾ 徐升¹⁾²⁾³⁾ 王义炎⁴⁾ 曾祥雨¹⁾²⁾ 林浚发¹⁾²⁾
王小艳¹⁾²⁾ 巩静¹⁾²⁾ 马小平¹⁾²⁾ 韩坤¹⁾²⁾ 王乙婷¹⁾²⁾ 夏天龙^{1)2)5)†}

1) (中国人民大学物理系, 北京 100872)

2) (中国人民大学, 光电功能材料与微纳器件北京市重点实验室, 北京 100872)

3) (浙江大学物理学系, 浙江省量子技术与器件重点实验室, 杭州 310027)

4) (安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

5) (中国人民大学, 中子散射重点实验室, 北京 100872)

(2022 年 8 月 4 日收到; 2022 年 11 月 4 日收到修改稿)

拓扑材料因具有新奇物理特性受到广泛关注, 这些材料一方面为基础物理研究提供了新的平台, 另一方面在以拓扑物理为基础发展的器件研究方向上展现出潜在应用价值. 凝聚态领域对于拓扑材料相关物理问题的研究主要通过两种方式开展: 一是在已知的拓扑材料中不断挖掘新的实验现象和物理问题; 二是不断预言和探索发现新型拓扑材料体系并开展合成. 无论哪种方式, 高质量单晶的获得都至关重要, 它为角分辨光电子能谱、扫描隧道显微谱和磁场下的量子振荡等实验研究提供了前提保障. 本文总结了拓扑材料的分类和发展, 基于本研究组近些年开展的工作介绍了助溶剂法、气相输运法这两种拓扑材料单晶生长中常用的方法, 并详细介绍了拓扑物性研究领域几类典型的拓扑材料及其生长方法, 如拓扑绝缘体/拓扑半金属、高陈数手性拓扑半金属和磁性拓扑材料等.

关键词: 拓扑材料, 晶体生长, 助溶剂法, 气相输运法

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

DOI: 10.7498/aps.72.20221574

1 引言

近年来, 拓扑材料因具备特殊能带结构和奇异物理性质得到了广泛关注和快速发展. 拓扑绝缘体作为最早被发现的拓扑材料, 最显著的特征在于其特殊的能带结构^[1-3], 即体态打开能隙呈绝缘性而表面态存在线性交叉能带呈导电性. 随着拓扑绝缘体研究的不断深入和发展, 人们进一步将拓扑分类应用到金属材料中, 提出了拓扑半金属的概念. 狄拉克半金属^[4]与外尔半金属^[5-7]是实验上最早被

证实的拓扑半金属. 当材料体系同时满足时间反演对称性与空间反演对称性时, 狄拉克半金属的线性色散能带交叉在费米能级处呈现四重简并点, 其低能激发被称为狄拉克费米子. 当体系破缺空间反演或时间反演对称性时, 四重简并的狄拉克费米子退简并为二重简并的外尔费米子, 形成非磁性外尔半金属或磁性外尔半金属. 除狄拉克和外尔半金属外, 人们还提出了节点线半金属^[8]和三重简并拓扑半金属^[9]的概念. 节点线半金属中的能带交叉点不再是分布在动量空间中离散的点, 而是由线性交叉点形成的闭合线或环. 三重简并拓扑半金属的能带

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0308602)、国家自然科学基金 (批准号: 12074425, 11874422)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 18XNLG14, 19XNLG18) 和中国人民大学 2020 年度拔尖创新人才培养计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tlxia@ruc.edu.cn

交叉点不同于狄拉克费米子的四重简并或外尔费米子的二重简并, 是呈现三重简并的. 除此之外, 具有 spin-1 激发、spin-3/2 外尔费米子以及双外尔费米子的新型高陈数手性拓扑半金属^[10,11] 也被提出. 当狄拉克点或外尔点处于费米能级附近时, 拓扑半金属将展现出很多奇异的物理性质, 如小的载流子有效质量、高的迁移率、非平庸的贝利相位、超大磁阻及手性反常导致的负磁阻等^[4-34]. 从早期在拓扑绝缘体或者狄拉克半金属中掺入磁性元素破坏其时间反演不变性形成磁性拓扑材料, 到寻找本征的磁性拓扑绝缘体或半金属, 磁性拓扑材料的研究发展迅速. 通过外磁场调控磁性拓扑材料中的磁序或磁化方向, 实现了量子反常霍尔效应^[35] 或轴子绝缘体态^[36] 等量子现象的观测, 进而期望实现拓扑电子器件的设计及应用.

1.1 拓扑绝缘体

拓扑绝缘体概念的提出可追溯到量子霍尔效应 (QHE) 与量子自旋霍尔效应 (QSHE). 1980 年, von Klitzing 等^[37] 在低温强磁场条件下观测到了量子化的霍尔电导平台与零电阻态, 实现了无耗散的输运, 此即量子霍尔效应, von Klitzing 因此获得了 1985 年诺贝尔物理学奖. 1982 年, 为了从理论上解释 QHE, Thouless 等^[38] 提出了 TKNN 原理, 将霍尔电导平台 e^2/h 与贝利曲率在布里渊区的积分关联了起来, 隐含了拓扑不变量的思想. 此后, 其他拓扑序相关理论不断涌现. 直到 1990 年, 文小刚^[39] 借助 Chern-Simons 定理重新总结了拓扑相变理论, 其基本框架得以建立. 物理学家开始用陈数 (Chern number) 来描述拓扑不变量, 而要获得非零陈数, 需要施加外磁场或本身存在内禀磁场破坏时间反演不变性, 这样的系统称为陈绝缘体. 由拓扑非平庸的绝缘体跨越到拓扑平庸的真空时, 样品表面作为边界必然会发生拓扑相变, 成为金属边缘态提供导电通道. 边缘态在某种磁场方向下只有一个输运方向 (顺时针或逆时针), 换言之, 动量相反和自旋相反的量子态是简并的, 因此被称作手性边缘态. 从实际应用的角度来说, QHE 需要较高的外磁场, 这无疑是有难度的. 1988 年, Haldane^[40] 提出了在单原子层石墨的二维六角蜂窝型晶格 (即后来的石墨烯) 引入假想的周期性磁场, 使其能带中的狄拉克点打开能隙变为绝缘体, 如果同时具有和量子霍尔效应系统类似的拓扑性质, 则可以在没

有外加磁场的情况下实现 QHE. 但遗憾的是在当时, 没有理论提出如何引入周期性磁场, 单层石墨烯也还未被成功制备, 因此这一想法只停留在理论模型, 但这一构想为后面拓扑绝缘体和量子反常霍尔效应的提出奠定了基础. 直到 2005 年, Kane 和 Mele^[41,42] 提出了自旋轨道耦合效应 (SOC) 可以等效为一个有效磁场使狄拉克点打开能隙, 同时获得拓扑非平庸的电子结构. 但与 QHE 不同的是, 体系没有施加外磁场所以保留了时间反演不变性, 实现的是 QSHE^[43]. 这种绝缘体的体态打开能隙, 但边缘态没有能隙仍然具有线性的色散关系; 更特殊的是边缘态的动量和自旋锁定, 有两条自旋和动量方向都相反的边缘态, 被称为螺旋边缘态. 体系满足时间反演不变性, 因而不能再用陈数来描述拓扑不变量. Kane 和 Mele^[42] 提出了新的拓扑不变量, 即 Z_2 拓扑不变量, 这一理论的提出标志着拓扑绝缘体概念的出现.

1.1.1 二维拓扑绝缘体

石墨烯^[44,45] 的 SOC 较弱, 打开的能隙仅有 10^{-3} meV, 几乎不可能在实验上观测到 QSHE, 因此石墨烯不是真正的拓扑绝缘体. 实验上真正实现的第一个二维拓扑绝缘体是 CdTe/HgTe/CdTe 量子阱^[46], 当样品的厚度 d 大于临界厚度 d_c 时, HgTe 能带起主要作用使体系发生能带反转, 此时只有边缘态参与导电实现 QSHE 现象 (30 mK), 从而证实了它的二维拓扑绝缘体^[47] 性质. 但该量子阱制备困难、不稳定且含有毒性元素, 不利于进一步研究. 2008 年, 基于 III-V 族半导体合成的量子阱 AlSb/InAs/GaSb/AlSb 被预言为二维拓扑绝缘体材料^[48]. 随后, 实验上在该量子阱中观测到了 QSHE 现象^[49], 并且通过掺入杂质和引入应力的方法提高了 QSHE 的观测温度 (300 mK), 成为具有发展潜力和应用前景的二维拓扑绝缘体材料.

1.1.2 三维拓扑绝缘体

拓扑绝缘体还可以推广到三维系统^[50]. 三维拓扑绝缘体和二维类似, 体态绝缘但界面具有无能隙的表面态 (对应于二维拓扑绝缘体的边缘态). 简单来说, 将二维拓扑绝缘体一层层堆叠起来有可能得到三维拓扑绝缘体相; 将三维拓扑绝缘体材料减薄成薄膜有可能得到二维拓扑绝缘体相. 能否实现三维到二维的直接转变, 取决于样品上下两个表面

的表面态耦合是否会打开带隙, 破坏拓扑表面态. 2008 年, 第一个三维拓扑绝缘体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金被发现, 人们利用角分辨光电子能谱 (ARPES) 观测到表面态^[51], 证实了其三维拓扑绝缘体性质. 2009 年, 新一类的三维拓扑绝缘体材料体系 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 ^[52–54] 被提出, 研究者通过 ARPES 观测到体能隙间的狄拉克型表面态, 证实了其拓扑绝缘体特征. 需要指出的是, 将 Bi_2Se_3 减薄后, 拓扑性质将随之变化. 样品厚度减小到 1 个量子层 (5 个原子层) 时, 样品上下两个表面的表面态耦合带来了非零的耦合项, 使表面态打开能隙, 非平庸拓扑性质被破坏. 所以, 对于三维拓扑绝缘体来说, 存在一定的特征厚度, 在此厚度之下不存在拓扑表面态, 而该特征厚度与表面态在 c 方向的特征尺寸有关^[52].

拓扑绝缘体的非平庸拓扑性质主要是由 SOC 以及体系时间反演不变性的拓扑保护带来的. 拓扑绝缘体展现出很多奇异的物理性质, 比如无背散射输运、弱反局域化、量子振荡等. 拓扑绝缘体表面态的非平庸性质非常稳定, 不受缺陷与杂质的影响, 不仅在拓扑材料领域有很大的研究价值, 在自旋电子学和量子计算方面也有较大的应用前景.

1.2 拓扑半金属

将非平庸拓扑性质理论推广到金属中, 拓扑半金属的概念由此提出. 体系的导带与价带在费米能附近交叉形成低能激发, 称为狄拉克点或外尔点, 在该交叉点附近能量沿各动量方向呈线性色散关系. 非平庸的拓扑性质引发许多新奇的物理现象, 如载流子的高迁移率、线性磁阻、量子振荡及手性反常导致的负磁阻等. 拓扑半金属是当前凝聚态物理领域的一个重要研究方向, 为研究奇异物理特性提供了良好的平台.

1.2.1 狄拉克半金属

2004 年, Novoselov 等^[55] 首次用机械剥离的办法得到了单层石墨烯. 作为狄拉克拓扑半金属的代表材料, 石墨烯中的狄拉克费米子位于 K 点和 K' 点, 拥有较高的载流子迁移率 ($10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 以及极高的费米速度 (10^6 m/s), QHE 也在实验上被成功观测到^[56]. 2020 年以来, 魔角石墨烯^[57,58] 中的超晶格和超导现象使得石墨烯再次成为研究热点. 这些独特的物理性质使其在物理研究及器件

应用上具有很大的发展潜力.

狄拉克半金属^[4] 中的狄拉克费米子是四重简并的, 根据体系的对称性, 狄拉克点的分布位置有所不同. 当体系同时满足时间反演及空间反演不变性时, 其狄拉克点分布在布里渊区中心或其他高对称点 (时间反演不变点) 上. 当体系满足其他等效对称性以保持狄拉克点的四重简并时, 其狄拉克点可以不再分布在高对称点上. 如在 Na_3Bi 和 Cd_3As_2 中, 狄拉克点的四重简并度由旋转对称性和时间反演对称性共同保护, 狄拉克点分布在旋转轴上; 材料 β -cristobalite BiO_2 ^[59] 受非点式空间群与时间反演不变性保护, 狄拉克点位于布里渊区边界面中心位置; 另外, 理论预言在反铁磁狄拉克半金属材料 CuMnAs ^[60] 中, 虽然空间反演 P 和时间反演 T 都被破缺, 但 PT 联合对称操作保护了狄拉克点的存在; 类似的材料还有 EuCd_2As_2 ^[61], 空间反演 P 与非简单时间反演 T' ($T' = T\tau$, T 为时间反演算符, τ 为分数平移算符) 联合对称操作使其成为反铁磁狄拉克半金属. 在已经发现的狄拉克半金属中, 以 Na_3Bi 和 Cd_3As_2 为代表的材料研究较多并且发展较快.

Na_3Bi 是第一个被理论预言^[18] 和实验证实^[19–22] 的三维拓扑狄拉克半金属, 受时间反演不变性和三重旋转对称性的保护, 在 Γ - A 方向上存在两个狄拉克点. 不同于石墨烯, Na_3Bi 对 SOC 并不敏感, 其狄拉克点在考虑了 SOC 之后依然保持无能隙特征. 后续的 ARPES 实验^[19,20] 在费米能之下看到了狄拉克锥, 同时在侧表面观测到了连接体内两个狄拉克点的一对费米弧, 确认了 Na_3Bi 拓扑非平庸的性质, 并在输运上观测到了手性反常导致的负磁阻^[21] 以及量子振荡^[22] 等. 但 Na_3Bi 材料不稳定, 在空气中很敏感, 不利于后续实验的开展. 另外一个典型的三维狄拉克半金属是 Cd_3As_2 ^[62], 受时间反演和四重旋转对称性的保护, 在 Γ - A 方向上存在两个狄拉克点, 这通过 ARPES^[12–14] 得到了确认. 另外, 在 Cd_3As_2 中还观测到了其他的新奇物理特征, 如高迁移率 ($9 \times 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)、超大磁阻效应 ($10^3\%$)、线性磁阻效应、量子振荡^[15] 以及手性反常导致的负磁阻^[16,17] 等. QHE 的发现和研究表明, 一直以来停留在二维体系. 2017 年, 人们在 Cd_3As_2 纳米片^[63,64] 中观测到了由上下两个表面的外尔轨道形成的新型三维量子霍尔效应, 这使得 QHE 的研究更深了一步.

1.2.2 外尔半金属

当破缺时间反演或空间反演对称性时狄拉克半金属演变为外尔半金属^[5-7], 其中外尔费米子具有二重简并度. 它的最大特征是具有成对出现的手性费米子, 可以看作是动量空间的磁单极子, 具有正负手性 (陈数分别为正负 1) 的外尔费米子则对应于磁单极子的“源”或“漏”. 破缺空间反演对称性的外尔半金属被称为非中心对称外尔半金属, 具有的外尔点数目一般是 4 的倍数; 破缺时间反演对称性的外尔半金属通常具有磁性, 因为保留空间反演对称性, 磁性外尔半金属具有的外尔点数目一般是 2 的倍数. 外尔半金属还可以进一步分类为第一类和第二类外尔半金属^[65], 第一类外尔半金属遵守洛伦兹不变性, 其狄拉克锥在费米能附近呈圆锥形, 类似于一个“直立的”沙漏, 如 TaAs 家族材料中所示^[23-34]; 而第二类外尔半金属中的外尔费米子破坏洛伦兹不变性, 导致狄拉克锥发生倾斜, 如 WTe₂^[65], MoTe₂^[66-71]/MoP₂^[72], TaIrTe₄^[73] 等所示. 费米弧和手性反常被认为是外尔半金属的基本特征, 可以通过 ARPES 和输运等实验手段进行验证.

第一个被实验证实的外尔半金属是破缺空间反演对称性的 TaAs 及其家族材料. TaAs 在动量空间中存在 12 对手性相反的外尔费米子, 人们通过 ARPES^[24-31] 观测到了线性色散和 (001) 表面上的费米弧, 同时在输运上观测到了手性反常导致的负磁阻现象^[32-34], 验证了其外尔半金属的物理特性. WTe₂ 作为第一个被理论预言的第二类外尔半金属, 得到了广泛的关注和研究. 有研究组利用 ARPES 在 WTe₂ 中观测到了费米弧^[74], 与理论预言能够较好地符合; 在输运上观测到了不饱和的巨磁阻效应以及各向异性的负磁阻效应^[75]: 磁场与电流平行于 *b* 轴时可以观测到负磁阻, 但二者平行于 *a* 轴时消失, 这被认为证实了第二类外尔半金属的输运特征. 后续实验进一步观测到了量子振荡^[76] 以及高压下的超导态^[77] 等, 这使得 WTe₂ 成为研究不同量子态的良好平台.

1.2.3 节点线半金属

2011 年, Burkov 等^[78] 提出节点线半金属的概念, 并认为它需要额外的晶体对称性保护才能稳定存在. 节点线半金属中的能带交叉点不再是 *k* 空间中独立的点, 而是在费米面形成连续的线或环, 节点可以是狄拉克点, 也可以是外尔点, 所以节点线

半金属可以是四重简并, 如 ZrSiS 家族^[79-83]; 也可以是二重简并, 如 PbTaSe₂^[84]. 不同于狄拉克和外尔半金属的费米弧特征, 节点线半金属具有的非平庸拓扑表面态呈鼓膜型. 节点线半金属可以看作是不同拓扑态转变的桥梁, 如考虑 SOC 之后, 节点线半金属可以演变为外尔半金属、狄拉克半金属或者拓扑绝缘体.

1.2.4 三重简并半金属

不同于四重简并的狄拉克费米子和二重简并的外尔费米子, 有理论预言还存在三重简并的新型费米子 (准粒子激发)^[9]. WC 和 MoP 就是被预言^[85] 并得到证实的一类材料, 在这些材料中, 其三重简并能带交叉点由二重简并能带与非简并能带交叉形成. 有研究组通过 ARPES 成功观测到了 MoP^[86] 和 WC^[87] 中的三重简并点, 系统地研究了它们的拓扑性质. 在 WC 中, 当磁场和电流平行于特定晶体轴时观测到了负磁阻^[88]. 理论计算表明, WC 的输运依赖于施加磁场的方向, 由于塞曼耦合的作用三重简并点沿特定方向分裂成外尔点, 这可能导致了负磁阻的各向异性. 三重简并费米子具有的新奇输运性质为费米子的研究提供了新的平台.

1.2.5 新型高陈数手性拓扑半金属

2017 年理论研究预言, 在 CoSi 材料中除了熟知的陈数为正负 1 的 spin-1/2 外尔费米子外, 还存在 spin-1 激发、spin-3/2 外尔费米子以及双外尔费米子等新奇费米子^[10,11]. 在不考虑 SOC 的情况下, Γ 点存在 spin-1 激发, *R* 点存在双外尔费米子, 陈数分别为正负 2. 考虑了 SOC 之后, 能带退简并并发生能带劈裂, Γ 点的 spin-1 激发演变为 spin-3/2 外尔费米子, *R* 点的双外尔费米子演变为时间反演不变二重 spin-1 激发, 陈数变为正负 4. 理论研究中提到的新奇准粒子激发通过 ARPES 实验^[89-91] 在 CoSi 中得到了验证. 同时, 有研究组在 CoSi 中分别观测到了 Shubnikov-de Haas (SdH) 量子振荡^[92]、热电势量子振荡^[93] 及 de Haas-van Alphen (dHvA) 量子振荡^[94], 并对其费米面结构进行了详细研究. 但是因为 CoSi 中的 SOC 强度较弱, 其能带劈裂并没有被清晰地观测到. 之后, 人们对具有更强 SOC 的同家族材料 RhSn^[95,96], RhSi^[90,97], AlPt^[98,99], PtGa^[100,101] 以及 PdGa^[102,103] 等进行了进一步的研究. CoSi 材料体系为研究非传统手性费米子的奇

异物理特性提供了新的研究平台。

1.3 磁性拓扑材料

1988 年, Haldane^[40] 提出的理论模型中所描述的不需要施加外场以及朗道能级量子化就可以实现的量子霍尔效应, 后来被称为量子反常霍尔效应 (QAHE). 它将拓扑物态和磁相互作用融合在一起, 二者共同调控磁性拓扑材料中的复杂相互作用, 实现新奇拓扑量子态. 基于此, 多种类型的磁性拓扑绝缘体和磁性拓扑半金属发展迅速, 实现了 QAHE 的观测^[35,104,105]. 同时, 在这些体系中还观测到了其他新奇的物理性质, 如负磁阻、反常霍尔效应 (AHE)^[106] 和拓扑霍尔效应^[107] 等.

首先理解一下在三维拓扑绝缘体中引入磁性元素带来的量子反常霍尔效应. 三维拓扑绝缘体的体态具有能隙, 在该能隙之间存在无能隙的表面态, 在动量空间呈狄拉克锥形. 除狄拉克点之外, 拓补表面态是自旋非简并的, 自旋和动量方向互相垂直锁定. 磁性元素的引入破坏了体系的时间反演不变性, 材料的上下两个表面的拓补表面态狄拉克点处的自旋简并解除, 打开磁能隙. 由于上下两个表面磁化矢量相同, 但表面法向相反, 这导致上下两个表面拓补性质不同, 在它们的侧面会出现无能隙的边缘态连接二者, 由于存在自旋-动量锁定, 磁化使得自旋方向确定之后, 动量方向也随之被锁定, 这就形成了类似于 QHE 中的手征边缘态. 当费米能级处于上下两个拓补表面态能隙之间时, 仅有手征边缘态参与导电, 而不需要外加磁场以及朗道能级的形成, 就产生了 QAHE. QAHE 的观测温度取决于三个能量尺度: 拓补绝缘体的体能隙, 这由材料的自旋轨道耦合强度决定; 居里温度, 由磁性原子之间的相互作用决定; 表面态磁能隙, 由贡献磁性的 d/f 能带和贡献拓补性质的 sp 能带相互杂化所决定, 三者相互制约. 要实现较高温度的 QAHE, 就要通过调控材料的电子结构和磁性来增大上述三个能量参数^[108].

1.3.1 磁性拓补绝缘体

量子反常霍尔效应最早是在磁性原子 Cr 掺杂的 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 薄膜^[35] 中实现的, 通过调节 Bi 和 Sb 的相对浓度使费米能级处于体能隙和磁能隙之间, 以观测 QAHE. 但因为其极小的磁能隙, 量子化平台和无耗散运输的观测温度只有 30 mK, 引

起极小磁能隙的原因是磁性元素掺杂不均匀, 导致材料内部存在无磁序区域, 手征边缘态经过时会引起散射, 导致输运性质偏离量子化. 后续的实验发现提高 Cr 元素的掺杂浓度削弱了 SOC 强度, 使材料失去拓补性质^[109], 而换成更重的 4f 磁性元素掺杂也无法改善磁能隙过小的缺点, 4d/5d 磁性元素则无法提供足够的居里温度. 为了提高 QAHE 的观测温度, 研究者还提出其他在拓补绝缘体中引入磁性的办法, 如采用磁性近邻^[110] 的方式, 构建铁磁绝缘体/拓补绝缘体/铁磁绝缘体的三明治结构, 使铁磁绝缘体的能带与拓补绝缘体的表面态相互作用, 进而产生 QAHE. 虽然这一方法在一定程度上提高了 QAHE 的观测温度 (0.5 K)^[111], 但并没有解决根本问题. 这使得寻找本征磁性拓补绝缘体显得更为重要.

2017 年, 有理论计算提出将 MnTe 磁性层插入 Bi_2Te_3 中^[112], 形成 Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te 的结构 (MnBi_2Te_4), 其拓补表面态打开高达 77 meV 的磁能隙, 远远大于上文提到的磁性掺杂及磁性近邻引起的磁能隙, 非常有利于观测量子反常霍尔效应以及探究机理. 很快, 实验上取得了突破性的进展. 样品首次合成是通过分子束外延方法制备出了薄膜^[113], 并通过 ARPES 观测到了费米能附近的狄拉克型能带, 确认了拓补绝缘体的特征. 很快, 其量子化输运被观测到, 证实了 QAHE^[104,105]. MnBi_2Te_4 具有 A 型反铁磁结构, 在转变温度 (25 K) 之下是受到时间反演对称性与空间平移联合对称操作保护的铁磁拓补绝缘体. 后续, 进一步的工作发现偶数层样品经历了从低场轴子绝缘体态到高场下量子反常霍尔效应态的转变^[104,105]. 作为层状材料, MnBi_2Te_4 样品层间的 AFM 耦合较弱, 当施加外磁场将其变为铁磁态时, MnBi_2Te_4 将变为磁性外尔半金属. 有意思的是, 磁性外尔半金属不仅会展现 QAHE, 其陈数还会随着薄膜的厚度变化而变化, 这一点后来被实验所证实. 在磁场作用下, 有研究组在 7 层和 9 层 (以及 10 层) 样品中分别观测到了陈数为 1 和 2 的量子化平台, 为 MnBi_2Te_4 在高场下转变为铁磁外尔半金属提供了有力的证据^[104,105].

1.3.2 磁性拓补半金属

除磁性拓补绝缘体之外, 磁性拓补半金属也是拓补物理领域重要的研究方向之一, 包括磁性狄拉

克和磁性外尔半金属. 磁性拓扑半金属中的对称性和电子结构敏感地依赖于磁结构, 在实验上可以通过外场调节磁结构进而调控拓扑物态和相变, 来实现丰富的物理特性.

作为一种具有代表性的格点, Kagome 晶格可以容纳不同类型的磁性量子态, 包括磁性拓扑半金属等. 铁磁 Kagome 金属 Fe_3Sn_2 ^[114] 展现出了丰富的物理特性. 有实验报道在 Fe_3Sn_2 中观测到了较大的反常霍尔电导率^[115,116], 研究者后续通过 ARPES^[117] 确认了一对二维狄拉克锥的存在, 证实了贝利曲率是产生反常霍尔效应的来源. 另外, 有研究组报道了 Fe_3Sn_2 中的斯格明子^[118], 揭示了其复杂的磁结构. 理论预言 EuCd_2As_2 ^[119] 是具有层间反铁磁结构的拓扑半金属, 有研究组通过 ARPES^[120] 在费米能级附近观测到了一对外尔点, 确认了其拓扑性质. 同时, 输运上观测到了 SdH 量子振荡^[121]、磁场诱导的磁结构转变和与此相关的磁阻效应^[122].

2011 年, 理论计算表明铁磁尖晶石结构的 HgCr_2Se_4 破缺时间反演对称性有可能存在外尔费米子. 有意思的是, 它的外尔点会随着磁化方向变化: 磁化沿着 [001] 时, 体系存在一对磁荷为 2 的外尔点; 磁化沿着 [111] 时, 体系则存在多对磁荷为 1 的外尔点^[123]. 随后, 通过安德列夫反射谱确定了 n 型 HgCr_2Se_4 单晶铁磁半金属的特性, 并在低温下观察到了很大的磁阻效应 ($7 \times 10^4\%$)^[124] 以及与温度呈特殊依赖关系的反常霍尔效应^[125]. 2019 年, 有研究发现 HgCr_2Se_4 在高压下会转变为螺旋反铁磁绝缘态, 通过施加磁场可以恢复铁磁金属基态, 并在低温出现高达 $3 \times 10^{11}\%$ 的磁阻效应^[126]. 目前对 HgCr_2Se_4 拓扑性质的实验验证仍在继续, 但理论研究的预言和丰富物理性质的观测引发了人们对磁性拓扑半金属的拓展和研究.

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是首个理论预言并得到实验证实的磁性外尔半金属, 人们通过 ARPES 在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中观测到了位于费米能级附近的外尔点和投影在表面的费米弧^[127,128], 并在输运上观测到了反常能斯特效应^[129]、巨反常霍尔电导 ($10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 以及较大的反常霍尔角 (20%)^[130,131]. 同时, SdH 量子振荡与手性反常导致的非线性欧姆定律均被实验观测到^[132]. 这些实验结果与理论计算能够较好地符合, 验证了 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 这一磁性外尔半金属的特性, 也表明 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是研究反常输运性质的良好

平台.

具有非共线反铁磁结构的拓扑外尔半金属 Mn_3X ($X = \text{Sn}, \text{Ge}$)^[133–135] 展现出巨大的反常霍尔电导, 这是令人意外和惊喜的, 因为 AHE 一般出现在铁磁体中而不是净磁矩为零的反铁磁体. 经过理论计算和分析发现, Mn_3X ($X = \text{Sn}, \text{Ge}$)^[136] 中复杂的磁相互作用破坏了 PT 联合对称性, 在 SOC 的共同作用下在 K 点形成外尔点, AHE 则来源于非平庸的贝利曲率. 在反铁磁 Mn_3X ($X = \text{Sn}, \text{Ge}$) 中观测到 AHE 具有重要的意义, 它激发了人们研究反铁磁中 AHE 的兴趣. 同样地, 人们还在另一反铁磁拓扑外尔半金属 GdPtBi 材料中观测到了反常霍尔效应. 除此之外, 手性反常导致的负磁阻^[137] 及量子振荡^[138] 的输运行为也表征了 GdPtBi 中非平庸的拓朴性质, 进一步表明反铁磁拓扑半金属也是观测和研究反常输运性质的良好平台.

磁性与拓扑之间相互作用的融合导致的量子效应使磁性拓扑材料成为凝聚态物理前沿的重要材料体系, 吸引了人们越来越多的关注和兴趣. 研究这些材料的输运性质和电子结构, 不仅有利于理解磁相互作用和拓扑态之间的紧密关联, 也有望将无耗散的输运应用在拓扑器件当中.

2 单晶生长方法

高品质单晶的可控制备是研究新奇物理特性的前提和基础. 晶体生长方法大致可以分为四大类^[139,140]: 熔体法生长、溶液法生长、气相生长和固相生长. 随着生长条件的变化, 这些生长方法又演变和细化成更多种类的生长方法, 如固相反应法、电弧熔炼法、分子束外延法、提拉法、浮区法、高压合成法、助溶剂法和化学气相输运法等. 这些方法中, 固相反应法和电弧熔炼法常用于多晶生长, 提拉法常用于生长工业级大尺寸样品, 分子束外延则多用于生长晶体薄膜, 助溶剂法和化学气相输运法^[141] 则是一般实验室生长毫米或厘米级单晶样品的常用方法. 关于助溶剂法和化学气相输运法生长拓扑半金属材料单晶, 可参见 2018 年石友国研究组^[142] 的综述文章. 本文则结合本研究组实际开展工作情况, 围绕近几年领域内受到普遍关注并取得进展的其他若干拓扑半金属和磁性拓扑材料的单晶生长进一步予以详细介绍.

2.1 助溶剂法

助溶剂法是溶液法中的一种, 通常选择一种合适的助溶剂降低某些反应元素的熔点, 通过改变温度使溶液处于过饱和状态, 再通过缓慢降低温度使目标材料以单晶形式析出. 助溶剂法适用性较强, 并且生长温度低, 生长的晶体缺陷较少, 可以生长出完整的优质单晶. 但是, 这个方法的主要缺点是因为助溶剂本身引入杂质, 因此助溶剂的选择以及合适的生长条件对于生长高品质单晶尤为重要. 助溶剂的选择往往需要满足以下几个条件:

1) 助溶剂具有较低的熔点和较高的沸点, 才能用来溶解高熔点的原材料且为目标单晶的生长提供给一个较宽范围的生长区间.

2) 具有高熔点的元素在助溶剂中有一定的溶解度, 且随温度发生明显变化.

3) 选择的助溶剂应很容易与目标晶体材料分离, 一般在助溶剂熔点之上通过离心分离, 而有时助溶剂容易附着在晶体表面, 则需要在不腐蚀晶体的情况下浸泡在某种酸性或碱性溶液中去除助溶剂.

4) 当使用具有腐蚀性和弱毒性的材料做助溶剂时, 要注意个人安全防护, 也要避免对坩埚以及石英管的腐蚀. 如 Na 及碱土金属作为助溶剂时, 对石英管具有腐蚀作用, 所以往往用钽管盛放 Na 再放入石英管中. 虽然大部分的化学试剂在一定程度上都是安全可靠的, 但有一部分化学品属于剧毒物质, 在实验中需要十分注意使用安全, 避免对人体造成伤害, 如 Be, As, Tl, Os 及 Hg 等. 此外, Pb 和 Cd 也有一定的毒性, 同样需要小心处理.

常用的助溶剂有金属单质 Al, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Te 及 Cd 等, 相应的熔点、沸点等性质列在表 1 中. 另外, Na, Ca, Fe, Ba 等活泼金属, NaCl,

LiCl, BaCl₂ 等碱金属卤族元素化合物及以上几种按照一定比例的混合也可以考虑作为助溶剂生长单晶. 不仅金属单质和卤素化合物可以作为助溶剂, 金属合金或氧化物也可以作为助溶剂. 如生长 NaFe₂As₂ 超导体时常用 NaAs 化合物作为助溶剂; 生长 $RT_2\text{Ge}_2$ (R 为稀土金属, $T = \text{Ni, Cu}$) 时, 常使用 $T\text{Ge}$ 合金作为助溶剂; 氧化物助溶剂常用来生长氧化物和离子材料, 如 B₂O₃, MoO₃, PbO, Na₂WO₄ 等. 一部分金属单质或化合物助溶剂是与原料直接互溶而降低原料熔点, 绝大部分的助溶剂是与高熔点或极为稳定的过渡金属反应并互溶, 从而降低原料熔点或稳定性. 上述提到的盐则是通过高温熔融或微熔融目标化合物, 通过挥发或缓慢降温进行单晶生长的. 当助溶剂本身是原材料中的一种, 即不采用第三方物质作为助溶剂时, 也被称为自助溶法, 此方法最大的优点是不会引入除目标元素之外的杂质元素. 晶体生长后, 助溶剂的去除有两种方法, 一是在助溶剂熔点之上离心, 将液体形式的助溶剂甩出; 二是利用助溶剂的化学性质, 将其浸泡在水、有机溶剂、酸性或碱性溶液中去除而不破坏目标晶体.

对于助溶剂法, 除了选择合适的助溶剂种类之外, 助溶剂比例、反应温度、降温速率与离心温度均是单晶材料生长的关键因素. 助溶剂的比例与最高温的选择可以借助助溶剂与原材料的相图确定, 选择的比例与最高温要确保原材料能够在助溶剂溶液中溶解, 进而在降温过程中使原材料反应结晶. 降温速率与离心温度是影响晶体尺寸与数目的重要因素, 离心温度要依据助溶剂的熔点确定, 同时选择合适的降温速率可以得到适当尺寸、缺陷较少的优良晶体.

表 1 常用的金属助溶剂性质
Table 1. Properties of the frequently-used fluxes.

	熔点/℃	沸点/℃	可溶于酸或碱溶液	密度/(g·cm ⁻³)	毒性
Al	660.3	2327	硫酸/硝酸/盐酸/氢氧化钠/氢氧化钾	2.70	无
Ga	29.8	2400	盐酸/硫酸	5.90	无
In	156.6	2000	硝酸/盐酸/硫酸	7.31	无
Sn	231.9	2270	盐酸/硝酸/碱溶液	7.28	无
Pb	327.5	1740	硫酸/硝酸/有机酸溶液/碱溶液	11.34	有
Sb	630.6	1635	硫酸	6.69	无
Bi	271.3	1500	硝酸	9.78	无
Te	449.5	989.8	硝酸/盐酸/氢氧化钾	6.24	无
Cd	321.2	765	盐酸	8.65	有

相图对于助溶剂法生长晶体材料至关重要. 根据相图, 可以获得目标单晶的熔点以及不同比例、不同温度下的相转变等信息, 同时比较不同助溶剂与原材料元素间的相图, 可以帮助我们选择合适的助溶剂. 例如, 图 1 是 Ba-Ga 元素的二元相图 [143], Ba 与 Ga 可以形成五种相, BaGa₄ 单晶具有最高的熔点 1024 °C, 其他晶体 BaGa₂, Ba₅Ga₆, Ba₈Ga₇, Ba₁₀Ga 可以通过包晶反应生成. 以自助溶剂法生长 BaGa₂ 单晶 [144,145] 为例, 生长区域为 α 区域, 原材料按照 Ba:Ga = 2:3 的比例, 升温至 a 点 1000 °C 并保温一段时间, 保证其充分融化之后开始降温, 当温度到达 b 点 (约 840 °C) 时开始析出 BaGa₂ 单晶, 再继续慢慢降温使晶体逐渐长大, 溶液中 Ba 与 Ga 的比例从 b 点到达 c 点, 在 700 °C 离心将 BaGa₂ 单晶与剩余的助溶剂分离开, 得到的单晶如图 1 插图左图. 值得注意的是, 借助同一个相图, 仅改变原材料比例以及离心温度可以生长出另一个化合物 BaGa₄ [146,147]. BaGa₄ 的生长区域有 β 以及 γ , 但考虑到 β 区域所需的离心温度较高, 且生长区间较窄, 所以我们选取 γ 区域进行生长. 将 Ba:Ga = 15:85 比例的原材料升温至 1100 °C, 温度降至 700 °C, 通过离心将 BaGa₄ 单晶与助溶剂溶液分离, 得到的单晶如图 1 插图右图所示. 不管是 BaGa₂ 单晶还是 BaGa₄ 单晶, 都可以进一步通过改变原材料的原始比例、离心温度及原材料总量、降温速率来改变单晶的产量和尺寸.

一些单晶在不同温度下有不同的结构, 根据相图在不同温度下离心可以获得不同结构的单晶. 图 2 是 Pt-Bi 元素的二元相图 [148], 我们的目标单晶为 PtBi₂, 根据相图可以看出, 共有 PtBi₂-rt (*Pbca*), PtBi₂-ht1 (*Pa-3*), PtBi₂-ht2 (*P31m*), PtBi₂-ht3 (*P-3*) 四种结构, 相应的结构稳定温度区间分别为 272 °C 以下, 272—420 °C, 420—640 °C, 640—660 °C, 选取不同的离心温度可以得到不同结构的单晶. 选取 Pt:Bi = 1:20 的原材料比例, 在 300 °C 离心可以得到 PtBi₂-ht1 单晶 [149], 如图 2 插图左侧所示, 呈现矩形形貌. 选取 Pt:Bi = 1:8 的原材料比例以及 430 °C 的离心温度生长 PtBi₂-ht2 单晶 [150], 如图 2 插图右侧所示, 呈现片状形貌. 这里提到的控制离心温度生长不同结构的 PtBi₂ 并不是唯一的生长方法, 其他文章中还介绍了电弧熔炼法 [151] 及熔融重结晶法 [152].

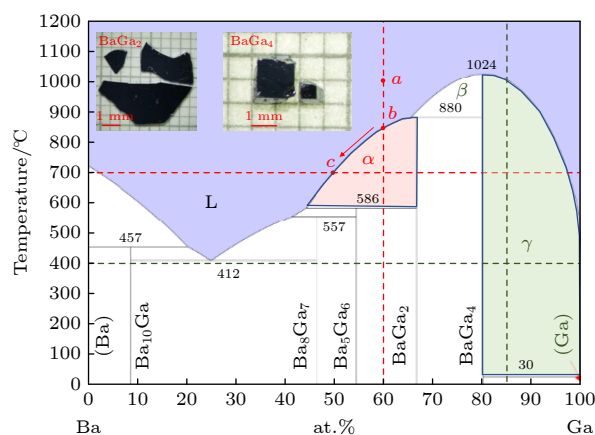


图 1 Ba-Ga 元素二元相图 [143], 其中插图为自助溶方法生长的 BaGa₂ 及 BaGa₄ 单晶

Fig. 1. Ba-Ga binary phase diagram. Insets are typical grown single crystal of BaGa₂ and BaGa₄, respectively.

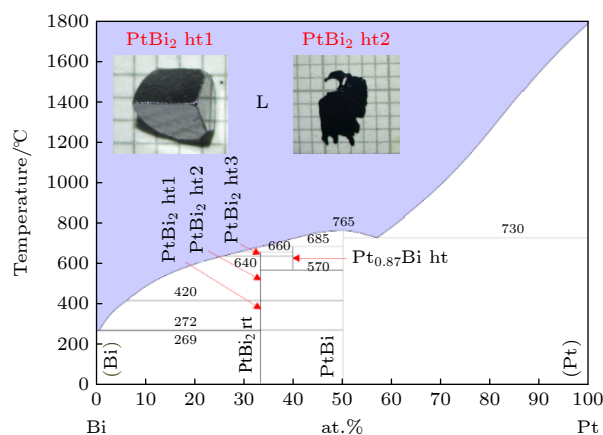


图 2 Pt-Bi 元素二元相图 [148], 其中插图为所生长的不同结构的 PtBi₂ 单晶

Fig. 2. Pt-Bi binary phase diagram. Insets are typical grown single crystal of PtBi₂ with different structures.

因此, 借助相图可以获得相关单晶的结构、熔点、稳定区间等重要信息, 这对单晶生长尤为关键.

图 3(a) 和图 3(b) 分别是我们实验室生长单晶常用的石英管与坩埚, 根据不同的生长需求可以选取不同尺寸、不同材质的石英管与坩埚搭配. 例如, 一般常见的是 Al₂O₃ 坩埚, 但有时为避免原材料与坩埚反应, 可以选用 MgO 坩埚. 在使用碱金属 Na 等作为助溶剂时, 一是考虑到其沸点较低, 升到高温时容易有较高的蒸汽压; 二是 Na 的蒸汽对石英管会有腐蚀作用, 所以通常情况下会使用 Ta 坩埚. 同时, 为了生长较大尺寸的晶体或提高晶体的产量, 会选择大尺寸的坩埚与石英管. 图 3(c) 是助溶剂法生长晶体以及离心方法分离助溶剂与晶体的示意图.

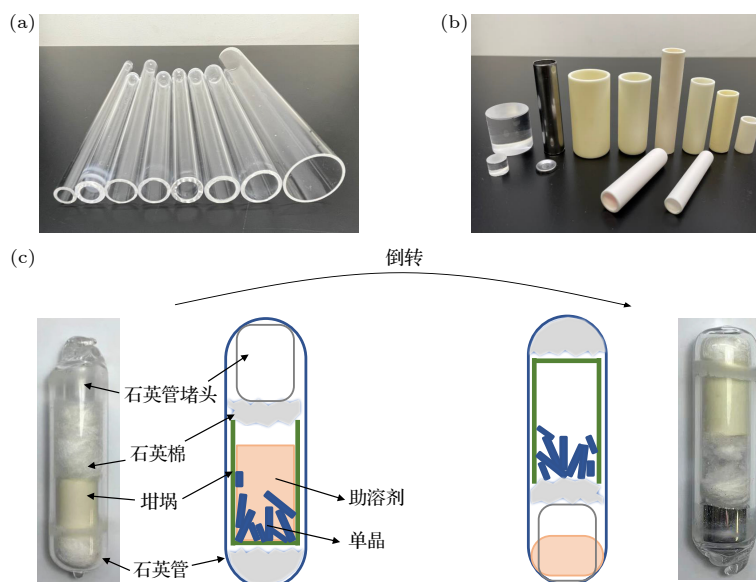


图3 (a) 常用石英管类型; (b) 常用石英堵头与坩埚类型; (c) 封管后的样品离心前后对比示意图

Fig. 3. (a) Different types of quartz tube frequently used; (b) different types of quartz plug and crucible frequently used; (c) sealed sample before and after centrifugation.

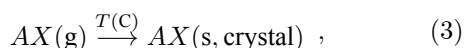
2.2 气相输运法

气相输运生长方法 (CVT)^[14] 是将按照化学配比的原材料与一定浓度的输运剂一起放置在石英管一端, 称为源区, 升高这一端的温度 $T(S)$ 在管内形成过饱和蒸汽, 在动力学与热力学的驱动下, 原材料在石英管另一端结晶, 即结晶区, 温度为 $T(C)$. 在这个过程中, 源区发生固相-气相间的转变、结晶区发生气相-固相间的转变, 进而形成有效的输运. 根据源区和结晶区温度的相对大小, 可以分为正向输运 ($T(S) > T(C)$) 与反向输运 ($T(S) < T(C)$). 根据源区内原材料固相-气相转变方式的不同, 可以将气相输运分为物理气相输运与化学气相输运.

对于物理气相输运, 固相-气相转变是升华过程, 在结晶区的气相-固相转变则是相反的过程. 但对于化学气相输运, 源区的原材料要经过化学反应形成气体, 然后在结晶区结晶, 输运剂在管内做环流运动. 化学气相输运过程可以用以下方程式概括:



或者



其中, A 为原材料, X 为输运剂, s/g 为固相或气相.

方程 (1) 代表源区内的原材料经过与输运剂发生化学反应转变为气相, 运输到结晶区时, 如方程 (2) 表达, 结晶为 A 单晶, 输运剂则变为气相, 通过环流运动在管内不断输运. 或者, 输运剂除了运输功能, 本身还作为元素之一参与结晶形成单晶, 这一过程由方程 (3) 表达. 物理气相输运及化学气相输运过程示意图如图 4 所示 (以正向输运为例), 其相应的温度曲线是理想情况下的, 现实情况可能较为复杂.

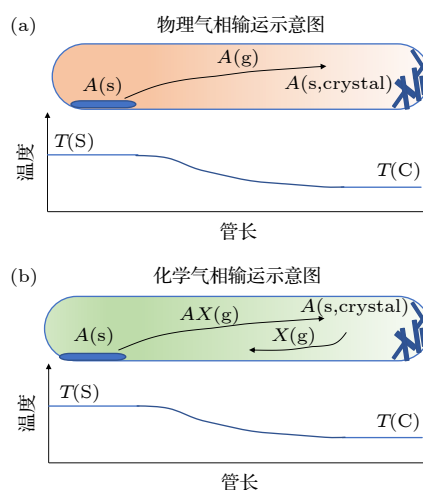


图4 物理气相输运以及化学气相输运过程示意图, 以 ($T(S) > T(C)$) 为例

Fig. 4. Physical vapour transport and chemical vapour transport. Take the case ($T(S) > T(C)$) as an example.

表 2 常用的运输剂性质
Table 2. Properties of the frequently-used transport agents.

	熔点/℃	沸点/℃	稳定性	可溶于溶液	形貌	储存
I ₂	113	184	易挥发/易升华	乙醇	紫红色颗粒	密封干燥
TeCl ₄	224	380	易潮解	水/盐酸	白色粉末	密封干燥
BiCl ₃	230	447	易潮解	水/盐酸	白色粉末	密封干燥
BiBr ₃	218	441	易潮解	水/稀盐酸/丙酮	黄色粉末	密封干燥
TeBr ₄	380	420	易潮解	水/氢氧化钠	黄色粉末	避光/密封
SnI ₄	144.5	364	/	乙醇	橘黄色粉末	密封干燥
TeI ₄	280	118 (升华点)	灼热易分解	乙醇/丙酮	灰色粉末	密封干燥

在气相运输生长中, 运输剂的选择以及源区与结晶区间的温度梯度 ΔT 是重要因素. 选择运输剂时一般依据以下几点:

- 1) 运输剂的沸点或升华点较低, 能够在石英管内形成过饱和蒸汽.
- 2) 运输剂性质应较活泼, 在化学气相运输过程中才能与原材料发生化学反应, 扮演好运输者的角色.
- 3) 可以选择含有原材料中某一元素的运输剂.
- 4) 运输剂易去除.

一般常用的运输剂有 I₂, TeCl₄, BiCl₃, BiBr₃, TeBr₄, SnI₄, TeI₄, 相应的性质列在表 2 中. 因为运输剂在管内是以气体形式进行运输的, 为避免高温状态下饱和蒸汽压过大造成爆管, 一般实验中选取相对较厚的石英管以及一定浓度的运输剂量 (5—20 mg/cm³).

气相运输法一般使用水平双温区管式炉进行生长. 气相运输法生长晶体的温度受材料本身、运输剂种类、压强等因素的共同影响, 应根据经验准确地设置源区/结晶区的温度及温差. 一般采取 1 °C/min 的升温速率进行升温, 生长周期即保温时间在 7 d 左右, 但这与晶体的生长效率有关, 应根据不同情况适时调整.

2.3 熔融重结晶法

熔融重结晶法是将目标单晶的原材料按照一定的比例混合后, 加热到熔点之上, 使其处于熔融状态, 然后按照一定速度降低温度, 使目标相析出形成单晶.

二维过渡金属硫族化合物 PdTe₂ 最近被认为是第二类狄拉克点和超导相共存的特殊体系, 这使得 PdTe₂ 成为研究拓扑超导的候选材料之一 [153—155]. 我们实验室用熔融重结晶法生长了单晶 PdTe₂, 借

助 Pd-Te 元素的二元相图, 如图 5 所示 [156], 确定了生长方案. Pd-Te 元素的二元相图较为复杂, 我们锁定目标单晶为 PdTe₂, 根据相图可知, 在 Pd:Te = 1:2 的比例范围区域内 (蓝色区域), 均为 PdTe₂ 相, 并且其熔点为 752 °C. 我们将原材料按照配比 Pd:Te = 1:2.2 混合后, 加热到 800 °C, 在该温度保温 48 h, 经过 7 d 降温到 500 °C, 然后在 500 °C 保温 7 d 后自然降温, 得到的单晶如图 5 的插图所示. PdTe₂ 单晶呈二维形貌, 易剥离. 对于 PdTe₂ 的单晶生长方法, 除了本文提到的熔融重结晶法, 还可以用 Te 自助溶剂法生长 [157].

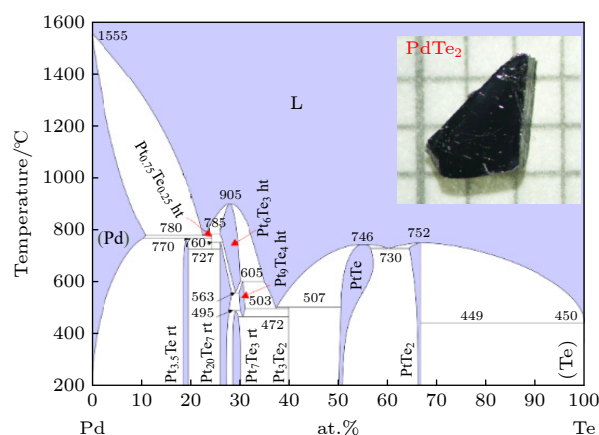


图 5 Pd-Te 元素二元相图 [156], 插图为生长出的 PdTe₂ 单晶
Fig. 5. Pd-Te binary phase diagram. Inset is the typical grown single crystal of PdTe₂.

助溶剂法、熔融重结晶法和气相运输法均是实验室生长单晶常用的方法. 通常, 同一个材料有多种生长方法, 如本文提到的 PtBi₂ (助溶剂法、电弧熔炼法或熔融重结晶法)、PdTe₂ (熔融重结晶法或助溶剂法)、Cd₃As₂ (助溶剂法或气相运输法)、CoSi (气相运输法或助溶剂法)、Fe₃Sn₂ (气相运输法或助溶剂法) 等均如此. 不同的生长方法各有其

表 3 不同生长方法的优缺点及适用范围

Table 3. Advantages and disadvantages of different growth methods and their application scope.

	优点	缺点	适用范围
熔融重结晶法	1. 不需要加入其他试剂如助溶剂或输运剂, 损耗少且不引入杂质; 2. 不需要额外处理其他溶剂的分离或回收, 操作简单.	适用性不强	适合生长具有低熔点的目标材料
助溶剂法	1. 适用性强, 几乎对于所有材料只要找到合适的助溶剂都可以将其以单晶形式生长出来; 2. 生长温度低, 适合熔点很高的化合物; 3. 生长出的晶体均匀完整.	1. 生长周期长; 2. 许多助溶剂都有不同程度的毒性 处理后的助溶剂或含有助溶剂的溶液具有腐蚀性还会产生污染, 要做好分类并小心处理; 3. 使用坩埚, 可能会影响晶体成核与生长取向.	适合生长本身熔点较高的化合物
气相输运法	1. 可以实现常压下难以合成的化合物; 2. 可以合成难以通过固-固, 固-液反应合成的化合物; 3. 温度调节灵活, 可以直接调控晶体生长时所需的应力, 饱和度等参量, 进而影响晶体的生长速度.	1. 产量较低; 2. 需要精准掌控输运剂的浓度和低沸点反应物的总量, 否则容易因为管内压强过大造成爆管; 3. 有些气相输运法需要通惰性气体或氢气, 操作复杂, 有一定的危险; 4. 管壁会限制晶体生长方向, 与管壁接触的晶面呈曲面.	适合生长反应物中沸点较低的化合物或其它难以通过固-固、固-液合成的化合物

优缺点, 晶体生长是一个不断探索、不断优化的过程, 实验者应该在尝试的过程中寻找到晶体生长的最优方案. 另外, 不同方法生长出的晶体也会展现出不同的性质, 如尺寸、形貌、缺陷多少、载流子浓度和迁移率等, 这对于材料研究非常重要, 它会直接导致材料性质的不同. 表 3 总结了各个方法的优缺点及适用范围, 选择合适的晶体生长方法获得高品质单晶是进行输运性质及谱学测试的重要一步.

2.4 其他生长方法

除以上三种方法, 还有其他多种生长晶体的方法^[139,140,158], 如布里奇曼法、光学浮区法, 以及生长薄膜材料的方法^[140,159,160], 如气相沉积法、分子束外延法等. 下面分别予以介绍.

2.4.1 布里奇曼法

布里奇曼法^[140], 是从熔体中生长晶体的一种方法, 将要结晶的材料放入特定形状的坩埚内, 在结晶炉中加热熔化, 然后使坩埚缓慢下降, 通过具有较大温度梯度的区域时, 结晶将从坩埚底部开始, 逐渐向上推移从而得到单晶. 此方法常用于大尺寸单晶的研制和生产, 目前也常用于实验室生长常用单晶. 它具有如下特点:

1) 晶体的形状受坩埚形状影响, 晶体在坩埚内完成生长, 这个过程中会因为坩埚对晶体产生应力而寄生成核, 所以对坩埚的内表面光洁度和平整度有一定的要求.

2) 可以添加籽晶定向生长单晶, 也可以自然成核生长.

3) 坩埚在下降的过程中一般不旋转, 因此生长出来的晶体均匀性往往不如浮区法生长出来的晶体好.

4) 适合较大尺寸、数量多的晶体生长.

5) 操作工艺简单, 易于实现程序化和自动化.

在采用布里奇曼法生长晶体时, 坩埚的选择和温度的设置至关重要. 坩埚的选择一般遵循以下几个原则: 1) 坩埚材料应与所生长晶体材料不反应; 2) 坩埚材料的热膨胀系数应小于晶体的热膨胀系数, 避免坩埚对晶体产生压力, 使晶体开裂; 3) 坩埚与熔体应尽量没有浸润和黏附现象; 4) 坩埚在工作温度下有足够的强度. 生长优质的晶体需要设计合适的温度以提供适合单晶生长的等温熔化区和进行结晶的温度梯度区. 确定这些生长条件和结晶材料的特性、规格尺寸大小都有关系, 需要经过反复实验以寻求合适的生长参数.

2.4.2 光学浮区法

光学浮区法^[140,158], 由卤素灯或氙灯发射强光经过椭球凹面镜聚焦形成高温区, 光源升降, 高温区也随之移动. 将预先准备好的多晶料棒装在上方的提拉杆上, 籽晶装在下方的支撑杆上, 控制提拉杆将上方的料棒与下方的籽晶对接, 移动光源在该区域形成熔区后, 料棒与籽晶保持相对旋转, 接下来以一定速率升降光源使高温区由下至上移动, 使料棒融化后重新结晶, 整个料棒通过熔区之后便形成单晶棒, 从而完成晶体生长. 生长的晶体和料棒之间的熔区由表面张力支持. 若想生长出直径较大的单晶棒, 在结晶过程中可以适当下降料棒; 若

想生长出直径较小的单晶棒,可以适当地提拉料棒.在这个过程中,根据晶体生长要求的实验气氛,可考虑将样品腔抽真空或通入一定压力的气体.对于该方法而言,有几个重要的步骤:

1) 原料须经过预烧并加工成特定长度和直径的均匀料棒,不理想的料棒会在料棒、熔区或单晶棒内形成气泡.熔区越窄越容易保持稳定,较低的熔区温度可以有效防止生长过程中的组分蒸发,从而获得更理想的晶体.

2) 一般情况下,以低速率进行升降会生长出较大的晶体,同时也有利于晶体成分均匀,不易形成其他杂相或气泡;但有时取决于材料的相稳定等特征,高速率反而有利于生长出没有杂相的单晶.低速率可以保持晶体的良好排列,有助于保持晶体生长方向.取决于待生长样品的特性,低速率或高速率都可以用来抑制低角度晶界和孪晶的形成.

3) 对料棒和籽晶进行旋转主要是为了实现熔体内部和样品周围的均匀加热,确保熔区的有效混合和均匀性,选择合适的旋转速率能有效降低界面的凸度,形成更稳定的熔区.但旋转有时会导致晶体中气泡和低角度晶界等缺陷的形成.

4) 气体压力会影响生长晶体的组分以及性质.在较高气压的生长环境下,晶体容易产生裂纹,而提高气体压力需要提高光源的功率来提供融化样品所需的温度.此外,取决于待生长样品特性,低气压或高压都有可能形成气泡和低角度晶界.

光学浮区法于 20 世纪 60 年代早期开发成功,现常用于新型半导体和氧化物的生长研制,具有无污染、可获得高纯度晶体等优点,对于生长特定的材料尤其是高熔点晶体材料具有巨大的应用潜力.

2.4.3 气相沉积法

气相沉积法^[159,160]分为化学气相沉积(CVD)法和物理气相沉积(PVD)法. CVD 是一种自下而上制备薄层材料的工艺,它通过将前驱物加热至汽化,然后利用载气将蒸发的几种原子或分子混合进行化学反应,最后在衬底表面沉积材料.以 SiC 纳米材料^[161]为例,在高温下分解前驱物提供硅源和碳源,以氮气作为载气,在气流下游放置石墨基片,在 1200 °C 的生长温度下反应 2 h 制得. CVD 可制备厚度可控的均匀薄膜,具有低成本的优势.

PVD 是在高真空的环境下,利用蒸发、溅射和

离子束蒸镀等方式使材料沉积在衬底上,采用的真空镀膜设备有真空蒸发镀膜机、真空磁控溅射镀膜机和真空离子镀膜机等. PVD 目前是工业化和商业化程度最高的制备薄膜材料的手段之一,它可以直接将二维材料制备于衬底之上而无需额外的化学反应,具有高生长速率、可制备多种类样品等特点.

除此之外,还有原子层沉积(ALD)的方法,这是一种制备有序、致密薄膜的气相沉积技术. ALD 的过程是先将一种前驱体通入腔体吸附于衬底表面,然后将惰性气体通入腔体吹扫多余的前驱体及杂质,接着将另一种前驱体通入并发生化学反应,多次循环过程中薄膜会在衬底表面生长.该方法与 CVD, PVD 相比,具有高均匀性和高衬底覆盖率的优势.比如目前基于 CVD 方法,利用 MoCl_5 和 H_2S 作为前驱物合成高质量 MoS_2 薄膜^[162],但是硫源前驱物具有毒性,制约了工业和商业发展.后来发展成先使用 ALD 辅助沉积 MoO_3 薄膜,再进行 CVD 硫化的方法,制备出具有较高均匀性和电学性能的单层 MoS_2 薄膜^[163].

2.4.4 分子束外延

分子束外延(MBE)^[140]是在超高真空环境下进行的,原材料被加热蒸发出来,以原子或分子团簇的形态形成束,经过准直,以一定的动量朝着衬底方向直线运动.具有动量的原子或分子团簇撞击到衬底表面而被吸附并在表面发生分解、迁移、结合过程达到热平衡状态,最终稳定下来逐渐长大,未被吸附进入衬底晶格的物质因热脱附而离开表面. MBE 生长薄膜材料优势明显:样品外来杂质少,纯度高;可以生长出极薄的材料,对于范德瓦耳斯层状材料可以实现单层生长;相比于大气压,超高真空环境降低了材料的结合能,使成膜温度降低. MBE 生长技术的研究从 GaAs 开始,到后续不同元型器件的制备逐渐完善.近年来,人们先后用 MBE 方法成功生长了三维拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ 以及本征磁性拓扑材料 MnBi_2Te_4 等薄膜单晶,为后续的实验观测提供了高质量的薄膜材料. MBE 技术经过发展已经可以制备各种不同材料体系的异质结、量子阱和超晶格结构,并与其相应的物理研究一起,开辟了凝聚态物理的重要新领域.

3 单晶生长

3.1 拓扑半金属/拓扑绝缘体

3.1.1 Cd_3As_2

空间群为 $I4_1cd$ 的 Cd_3As_2 是理论预言提出的狄拉克拓扑半金属^[62], 其狄拉克点落在费米能级附近, 是研究拓扑性质的理想材料, 后续也通过 ARPES 与输运等实验手段得到了验证^[12–17].

根据图 6(a) 的相图^[164] 可知, Cd_3As_2 不止一个结构, 首先, 采用助溶剂法生长, 在选取比例及离心温度时要避免引入杂质相. 为此, 根据相图选取 $\text{Cd}:\text{As} = 85:15$ 的比例对原材料进行混合, 装入氧化铝坩埚中, 放入石英管内, 将石英管抽真空至 10^{-4} Torr (1 Torr ≈ 133.322 Pa) 后封管, 再放入箱式高温炉中升温到 850°C , 保温 20 h, 按照 $3^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 425°C 离心, 得到的晶体如图 6(b) 所示, 有平整光亮的晶面, 但晶体尺寸较小, 大概在 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 左右. 通常, 加大原材料总量或减慢降温速率可以增大晶体的尺寸. 我们采用 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率进行降温时, 晶体尺寸达到 2 mm 左右. 另外用气相输运法生长了 Cd_3As_2 单晶. 将原材料按照 $\text{Cd}:\text{As} = 3:2$ 的比例升温至 527°C 后降至室温形成多晶, 将所得产物研磨成粉末, 与 $4\text{ mg}/\text{cm}^3$ 的输运剂 I_2 一起封入长 200 mm , 外径 18 mm , 壁厚 3 mm 的石英管中. 将含有原材料的一端放置在水平管式炉的高温端, 另一端放置在低温端. 设置高温端与低温端按照 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率分别升温至 575 和 535°C , 保温 6 h 后, 再按照 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 560 和 525°C , 保温 90 h 后自然降温, 得到的单晶如图 6(c) 所示, 具有金属光泽、多个平整晶面, 且样品尺寸在 $2\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 左右.

要注意的是, 用助溶剂法生长的过程中, 最高温为 850°C , 超过了 As 的升华点 613°C 与 Cd 的沸点 765°C , 所以要注意避免因蒸汽压过大导致爆管. 同时, 在称量、封管及处理样品时, 要小心 As 易氧化而生成有毒性的氧化砷, 所以要妥善处理并做好个人防护. 已有文章报道这两种生长方法均可得到 Cd_3As_2 单晶^[165], 二者的区别在于获得的单晶晶面取向不同, 研究者可以依据实验需求选择不同的实验方法生长单晶. 另外, 有关 Cd_3As_2 单晶生长的研究很早就有报道, 除上文提到的用 Cd 作

溶剂或 CVT 方法, 还可以采用在气相输运过程中通氩气、氮气或氢气等方法^[166–169] 获得单晶.

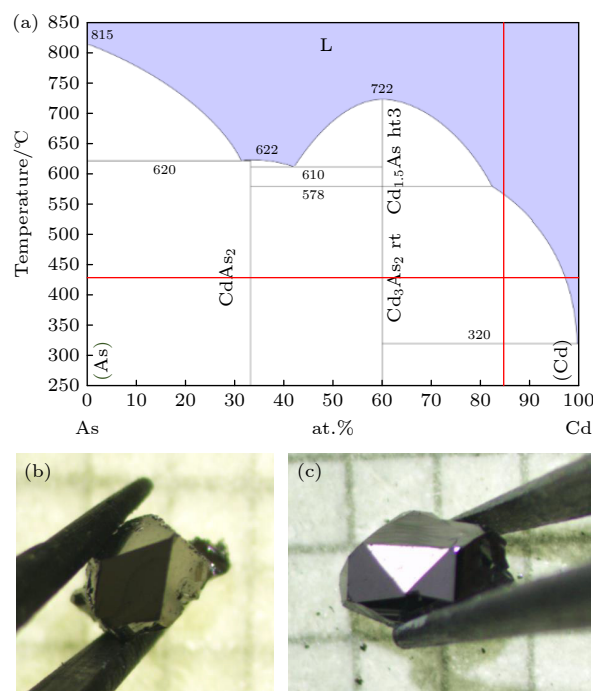


图 6 (a) Cd-As 元素二元相图^[164]; (b) 助溶剂方法生长出的单晶; (c) 气相输运方法生长的单晶

Fig. 6. (a) Cd-As binary phase diagram; (b) the single crystal grown from the flux method; (c) the single crystal grown from the vapour transport method.

3.1.2 TaAs_2 ($T = \text{Ta}/\text{Nb}$)

磁阻效应反映了载流子在强磁场下相比于零场输运行为的变化, 一直是凝聚态物理领域普遍关注和研究的问题, 人们也一直在寻求不同类型具有 (大、巨、庞) 磁阻效应的材料. 拓扑材料发现以来, 人们先后在 Cd_3As_2 ^[15–17], NbSb_2 ^[170], TaAs/TaP ^[32–34] 中观测到了高达 $10^6\%$ 的磁阻, 被定义为极大磁阻. 研究表明, TX_2 ($T = \text{Ta}/\text{Nb}$, $X = \text{As}/\text{P}$) 型化合物不同于 TX ($T = \text{Ta}/\text{Nb}$, $X = \text{As}/\text{P}$), 不存在空间反演对称性破缺, 同时因为材料本身没有磁性元素, 时间反演对称性也没有破缺, 因此 TX_2 型化合物不可能是外尔型半金属. 考虑到 NbSb_2 中打开能隙的 Dirac 点^[170], 拓扑绝缘体特征是有可能存在于 TX_2 型化合物的. 基于此, 我们探索合成了 TX_2 家族成员: NbAs_2 与 TaAs_2 ^[171].

$\text{NbAs}_2/\text{TaAs}_2$ 的空间群为 $C2/m$, 属于单斜晶系. 我们使用气相输运法生长了 NbAs_2 和 TaAs_2 单晶样品. 首先制备多晶样品, 将 Nb 粉、Ta 粉/As 粉按照化学配比称量混合均匀后, 在抽真空

环境下封管. NbAs_2 升温至 800 °C 并恒温 30 h, TaAs_2 升温至 750 °C 并恒温 30 h 后降至室温. 将获得的多晶粉末与 5 mg/cm³ 的输运剂 I_2 抽真空封入石英管内, 放入双温区管式炉内, 源区与结晶区温度分别设置为 1050 和 850 °C, 保温两周后取出, 可得 NbAs_2 和 TaAs_2 单晶样品, 如图 7 所示.

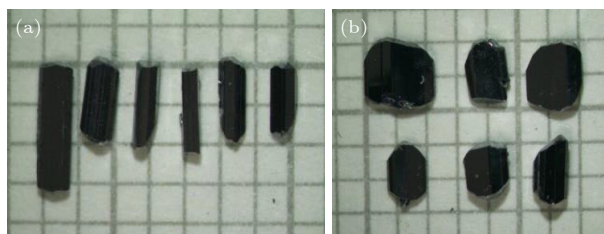


图 7 通过气相输运方法得到的 (a) NbAs_2 和 (b) TaAs_2 单晶样品

Fig. 7. Single crystals of (a) NbAs_2 and (b) TaAs_2 grown from the vapour transport method.

随着组成元素的变化, “12”型二元过渡金属砷化物的晶体结构、电子结构、载流子浓度和迁移率等物理性质都会发生变化, 那么系统地研究过渡金属的 “12”型砷化物有利于了解整个体系物理性质的变化. 为此, 我们生长了 RuAs_2 , IrAs_2 与 CoAs_2 . RuAs_2 的空间群为 $Pn\bar{n}m$, 属于正交晶系; IrAs_2 与 CoAs_2 的空间群为 $P2_1/c$, 属于单斜晶系. 我们用助溶剂法生长了 RuAs_2 , IrAs_2 及 CoAs_2 单晶. 三种化合物的比例分别采用 $\text{Ru}:\text{As}:\text{Sn} = 1:2:8$, $\text{Ir}:\text{As}:\text{Sn} = 1:2:8$, $\text{Co}:\text{As}:\text{Sn} = 1:2:6$, 将原材料混合均匀后装入氧化铝坩埚, 在抽真空的环境下封入石英管, 放入高温炉经过 20 h 升温至 1150 °C,

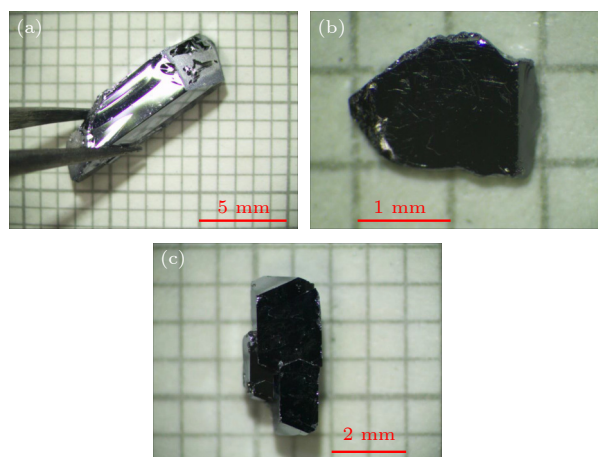


图 8 助溶剂方法生长出的 (a) RuAs_2 , (b) IrAs_2 , (c) CoAs_2 单晶

Fig. 8. Single crystals of (a) RuAs_2 , (b) IrAs_2 and (c) CoAs_2 grown by flux method.

保温 10 h, 经过 300 h 降温至 400 °C 离心. 得到的单晶分别如图 8(a)—(c) 所示, 其中 RuAs_2 单晶长度达到了 1 cm.

3.1.3 YSb/TmSb/HoSB/DyBi

11 型稀土磷族化合物 LnX (Ln 为镧系稀土元素, $X = \text{Sb}, \text{Bi}$) [172,173] 体系中超大磁阻效应吸引了人们的注意. 我们分别生长了 YSb [174], TmSb [175], HoSb [176], DyBi 等单晶, 基于电子空穴补偿理论以及高载流子迁移率, 在上述材料中均观测到了超大磁阻现象.

采用自助溶剂方法生长了 YSb , TmSb , HoSb , DyBi 单晶. 将原材料按照 $\text{Y}:\text{Sb} = 1:6$, $\text{Tm}:\text{Sb} = 1:6$, $\text{Ho}:\text{Sb} = 1:6$ 以及 $\text{Dy}:\text{Bi} = 1:9$ 的比例混合均匀后, 装入氧化铝坩埚中, 在真空环境下封入石英管内, 在高温炉中升高温度至 1150 °C 并保温 10 h 后, 按照 1.5 °C/h 的速率分别降温至 750 °C (YSb , TmSb , HoSb), 600 °C (DyBi) 进行离心. 得到的单晶如图 9 所示, 均具有平整光滑的晶面, 样品整体尺寸在 2 mm × 2 mm × 1.5 mm 左右, 其中 DyBi 单晶的长度达到了 4 mm 左右. 这些晶体较敏感, 长时间暴露在空气中易氧化分解, 要注意妥善保存.

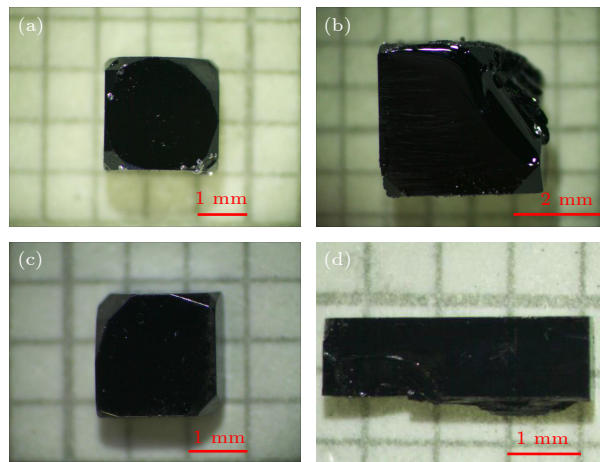


图 9 (a) YSb , (b) TmSb , (c) HoSb , (d) DyBi 单晶图片

Fig. 9. Photos of single crystal (a) YSb , (b) TmSb , (c) HoSb and (d) DyBi .

3.2 高陈数手性拓扑半金属

3.2.1 CoSi

2017 年理论预言, CoSi 中除了熟知的 spin-1/2 外尔费米子外, 还有 spin-1 激发、 spin-3/2 外尔费米子以及双外尔费米子等新奇费米子. 这些理论预

言的新奇费米子在后续的实验中得到了验证^[89–94]. 我们实验室分别用气相输运法和助溶剂法生长得到了 CoSi 单晶.

首先介绍气相输运法生长过程. 将总量为 1 g 的 Co 粉与 Si 粉按照 1:1 的比例混合均匀, 再加上 6 mg/cm^3 浓度的 I_2 , 一起封入石英管中, 采用反向温度梯度输运方法进行生长. 源区石英管一端温度为 900°C , 结晶区石英管一端温度为 1000°C , 经过一周的保温后自然降温, 在结晶区一端生长出 CoSi 单晶, 样品尺寸整体大小在 $0.5\text{--}1 \text{ mm}$ 之间, 如图 10(c) 所示, 由晶体的放大图 (图 10(d)) 可以看出, CoSi 单晶具有平整光亮的晶面, 但晶面尺寸不足以用来进行输运测试, 所以我们尝试用助溶剂法调整样品大小.

选择用 Te 作为助溶剂, 按照 Co:Si:Te = 1:1:20 的比例将原材料混合后放入氧化铝坩埚, 在抽真空的环境下封入石英管内, 在高温炉内升温至 1150°C , 保温 20 h 后经过 3°C/h 的速率降温至 700°C 离心. 得到的单晶与气相输运法得到的类似, 都呈现多面体形貌, 但从尺寸上来说, 达到了 $2 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 左右. 另外, 可以通过

控制降温速率进一步增大样品尺寸.

除了选用 Te 作为助溶剂之外, 还尝试了使用 Sn 和 Sb 两种元素作为助溶剂, 生长出的单晶形貌与用 Te 长出的单晶形貌不同, 如图 11(b) 和图 11(d) 插图所示, 均为长条状. 不同的助溶剂提供的液体环境不同, 影响单晶的成核与生长方向, 进而影响单晶形貌. 因此, 实验中可以根据实验需要选取不同的助溶剂生长不同形貌的单晶, 具体可参见贾爽研究组^[93]关于 CoSi 单晶生长与物性的系统工作.

3.2.2 RhSn

CoSi 中的新奇费米子通过 ARPES 和输运测试得到了验证, 但是由于自旋轨道耦合效应较弱和角分辨光电子能谱分辨率有限, 导致能带劈裂效应并没有被直接观测到. 为此, 我们生长了自旋轨道耦合效应更强的材料 RhSn^[95,96].

选取 Bi 作为助溶剂, 将原材料按 Rh:Sn:Bi = 1:1:16 的比例混合后放入氧化铝坩埚中, 再封入石英管内, 放入高温炉升温至 1100°C , 保温 20 h, 然后以 1°C/h 的速率降温至 400°C 进行离心. 生长出的单晶如图 12(b) 中插图所示, 呈多面体形貌, 尺寸在 $2 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 左右. 我们发

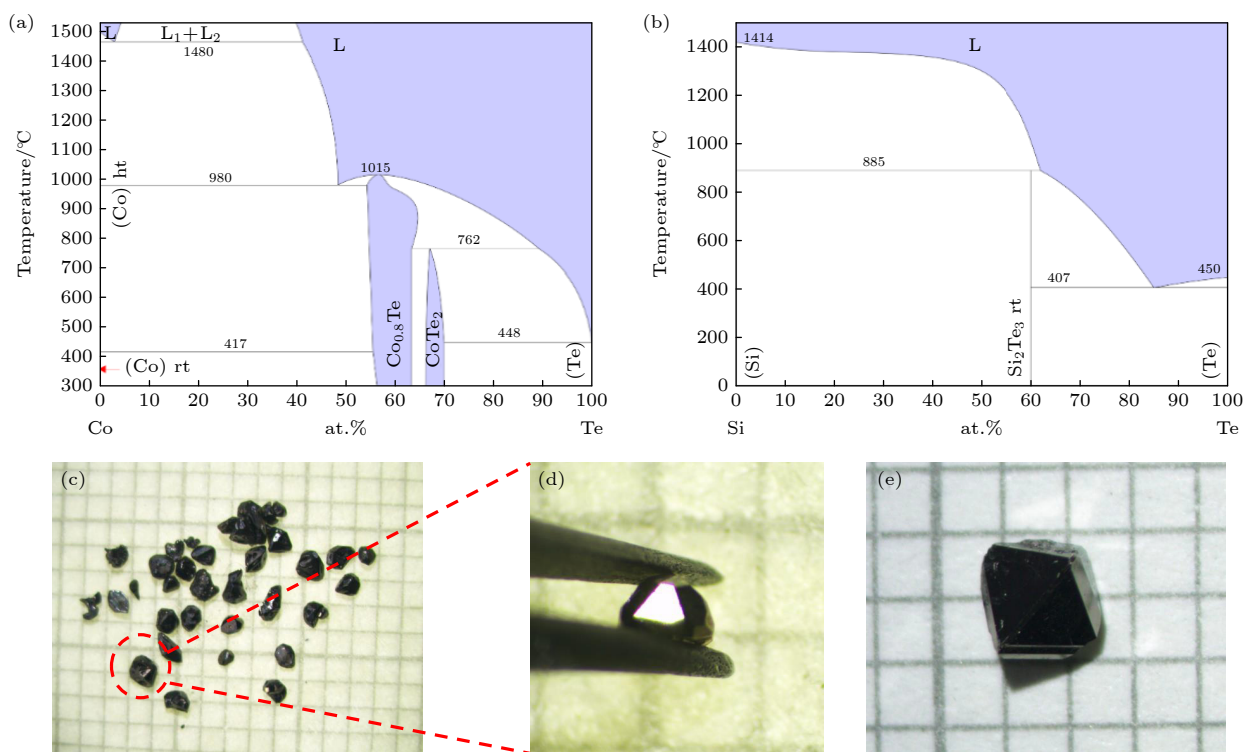


图 10 (a) Co-Te^[177] 和 (b) Si-Te^[178] 二元相图; (c), (d) 通过化学气相输运方法得到的 CoSi 单晶; (e) 助溶剂方法生长的 CoSi 单晶
Fig. 10. Binary phase diagram of (a) Co-Te^[177] and (b) Si-Te^[178]. The single crystal of CoSi grown from the vapour transport (c), (d) and flux method (e).

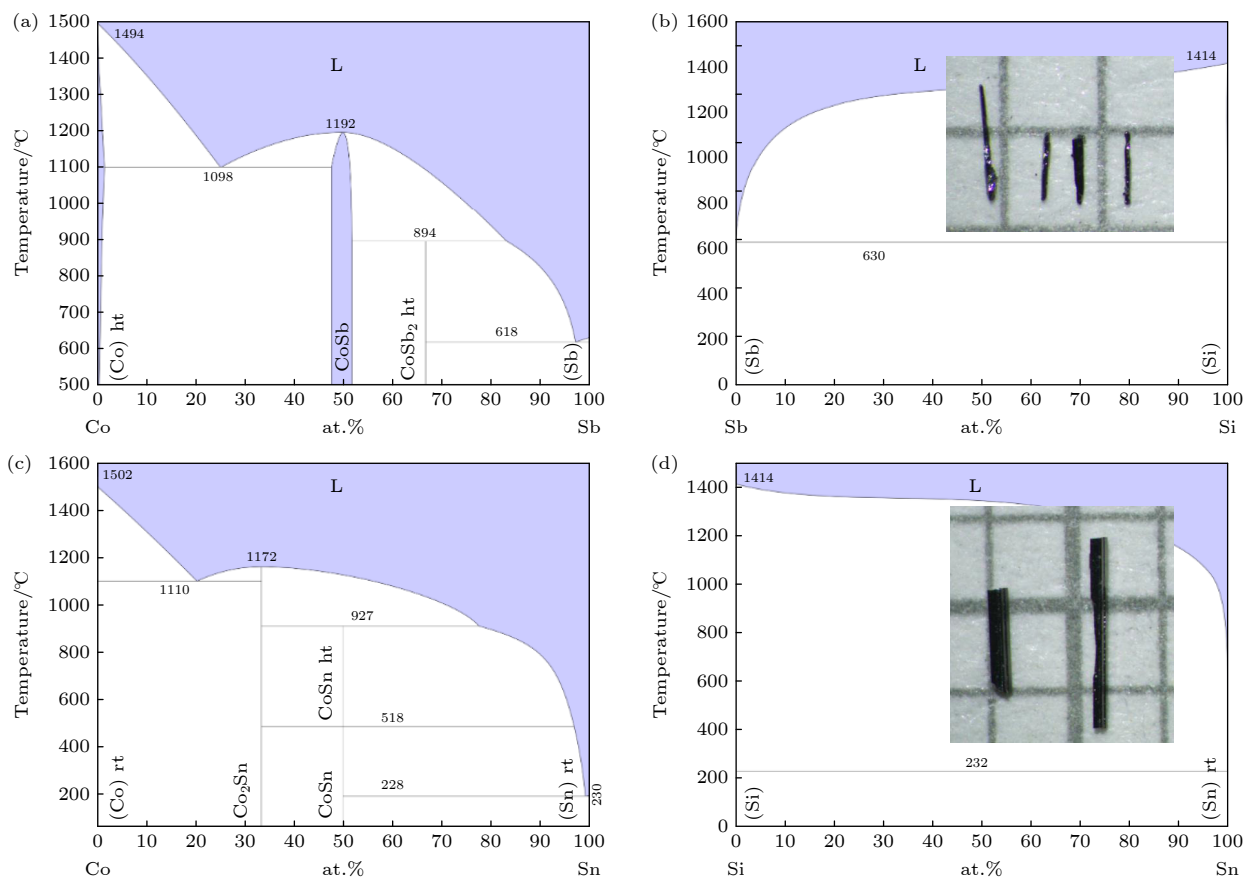


图 11 (a) Co-Sb^[179], (b) Sb-Si^[180], (c) Co-Sn^[181] 与 (d) Si-Sn^[182] 元素二元相图. (b) 中插图与 (d) 中插图分别为用 Sb 和 Sn 作为助溶剂生长的 CoSi 单晶

Fig. 11. (a) Co-Sb^[179], (b) Sb-Si^[180], (c) Co-Sn^[181] and (d) Si-Sn^[182] binary phase diagram. Insets in panels (b) and (d) are the single crystal of CoSi grown from the Sb and Sn flux.

现,用助溶剂法生长出的 RhSn 单晶与 CoSi 单晶都呈现出多面体形貌.如图 12(c) 单晶 X 射线衍射谱中所示,同一块样品上有多个晶面,分别属于 {001} 晶面族, {011} 晶面族以及 {111} 晶面族,可以满足选取不同晶面进行输运测试的需求.

3.2.3 PtGa

除了 RhSn 之外,不同的研究组还生长了另一种具有强自旋轨道耦合效应的拓扑半金属 PtGa^[100,101].值得指出的是,我们首次使用助溶剂法生长出 PtGa 单晶样品^[101].选择 Bi 作为助溶剂,将原材料按照 Pt:Ga:Bi = 1:1:50 的比例混合后放入氧化铝坩埚,再封入石英管内,放入高温炉升温至 1150 °C 后保温 20 h,按照 1 °C/h 的速率降温至 550 °C 离心.得到的样品中有多面体形貌,也有柱状样品形貌,如图 13(b) 中的插图所示.生长 PtGa 时使用的助溶剂 Bi 的比例高于该系列其他单晶,为保证生长晶体的尺寸和数量,原料的总量

应适当提高(图 13(b) 所示晶体对应的原料总量为 30 g).

3.2.4 PdGa

与 PtGa 相比, PdGa 有类似的物理特性^[102,103].我们依旧采用助溶剂法生长了 11 体系的 PdGa 单晶^[103].首先将原材料 Pd:Ga:Bi = 1:1:16 混合后装入氧化铝坩埚内,在抽真空环境下封入石英管内,放入高温炉升温至 950 °C,保温 10 h 后,按照 1 °C/h 的速率降温至 400 °C 后离心.得到的晶体呈现两种形貌,一种如图 14(c) 插图所示,所示晶面为 (00 l) 晶面;另一种形貌则为正四面体,每个面均属于 {111} 晶面族,如图 14(d) 插图所示.

3.3 磁性拓扑材料

拓扑物态的研究关键之一是对称性与对称性的破缺.在狄拉克材料中,时间反演对称性与空间反演对称性同时存在,而其中一个对称性破缺则演

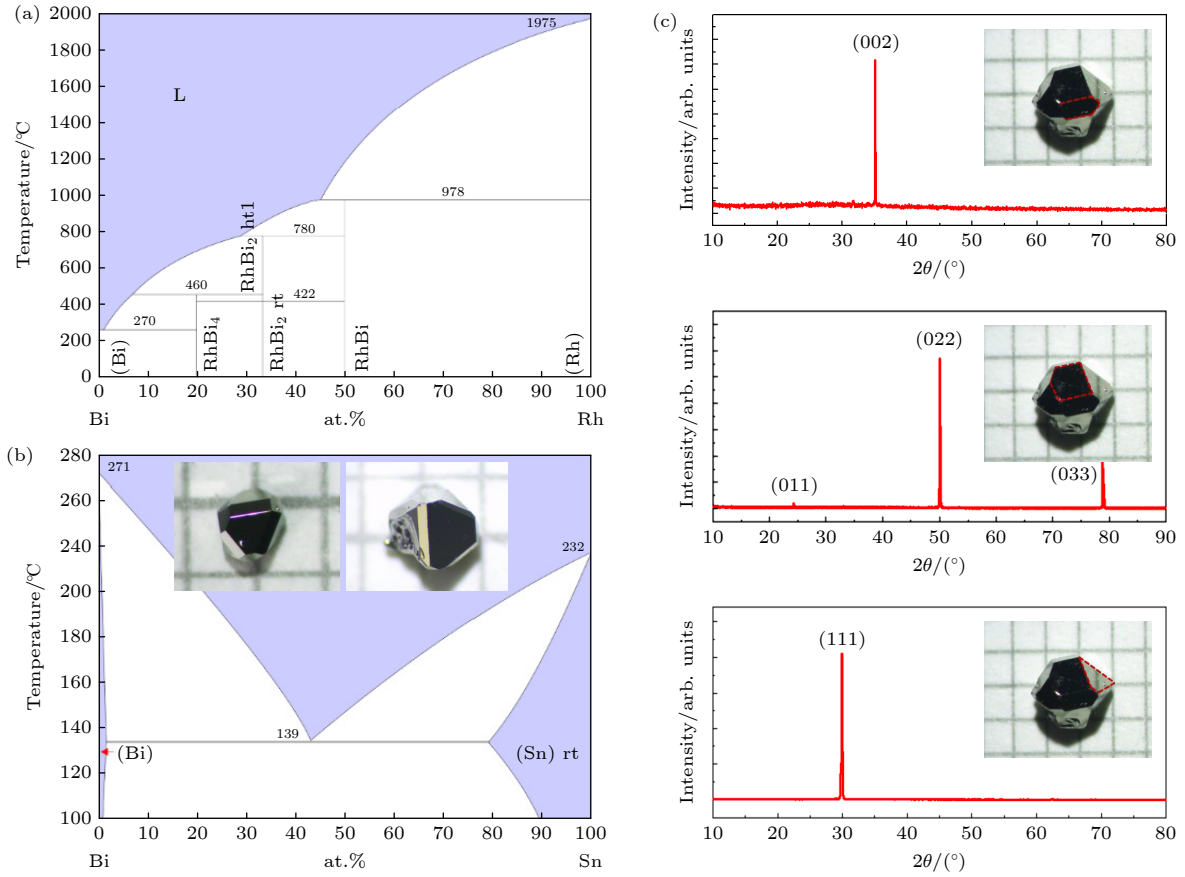


图 12 (a) Bi-Rh^[183] 及 (b) Bi-Sn^[184] 元素的二元相图, 插图为典型的 RhSn 单晶; (c) 同一块单晶中不同晶面的单晶 XRD 衍射图谱
Fig. 12. (a) Bi-Rh^[183] and (b) Bi-Sn^[184] binary phase diagram. Inset is the single crystal of RhSn grown from flux method. (c) Single-crystal XRD pattern of RhSn with different crystal faces.

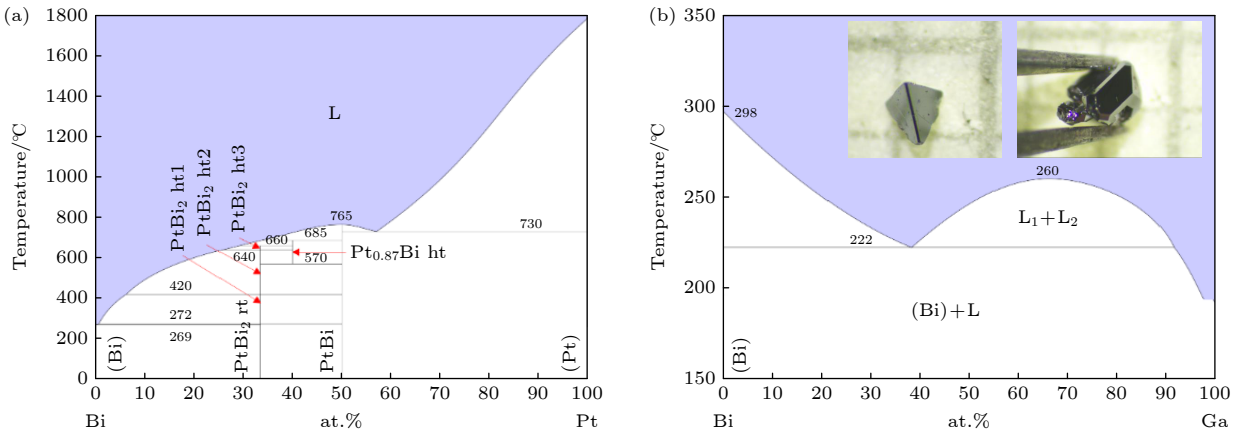


图 13 (a) Bi-Pt^[148] 以及 (b) Bi-Ga^[185] 元素的二元相图, 插图为助溶剂方法生长出的 PtGa 单晶

Fig. 13. (a) Pt-Bi^[148] and (b) Bi-Ga^[185] binary phase diagram. Insets are the single crystals of PtGa grown from flux method.

变为外尔半金属。破缺空间反演对称性的体系为非中心对称体系, 而破缺时间反演对称性体系对应着自旋极化的磁性体系。目前, 人们研究的热点集中在利用引入磁性来破缺时间反演对称性, 导致自旋简并度破缺, 能带发生劈裂的过程中出现能带反转, 产生更多的新奇拓扑态, 如反常霍尔效应、拓扑霍尔效应、轴子绝缘体态和量子反常霍尔效应等。

本节主要讨论磁性拓扑材料 $\text{YbMnSb}_2/\text{EuMnSb}_2$, EuB_6 , SmB_6 , Fe_3Sn_2 , $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 以及 EuIn_2As_2 的生长。

3.3.1 $\text{YbMnSb}_2/\text{EuMnSb}_2$

三元 112 型 Mn 基化合物被认为具有线性色散关系的狄拉克态, 其中 YbMnBi_2 ^[187] 被认为存在

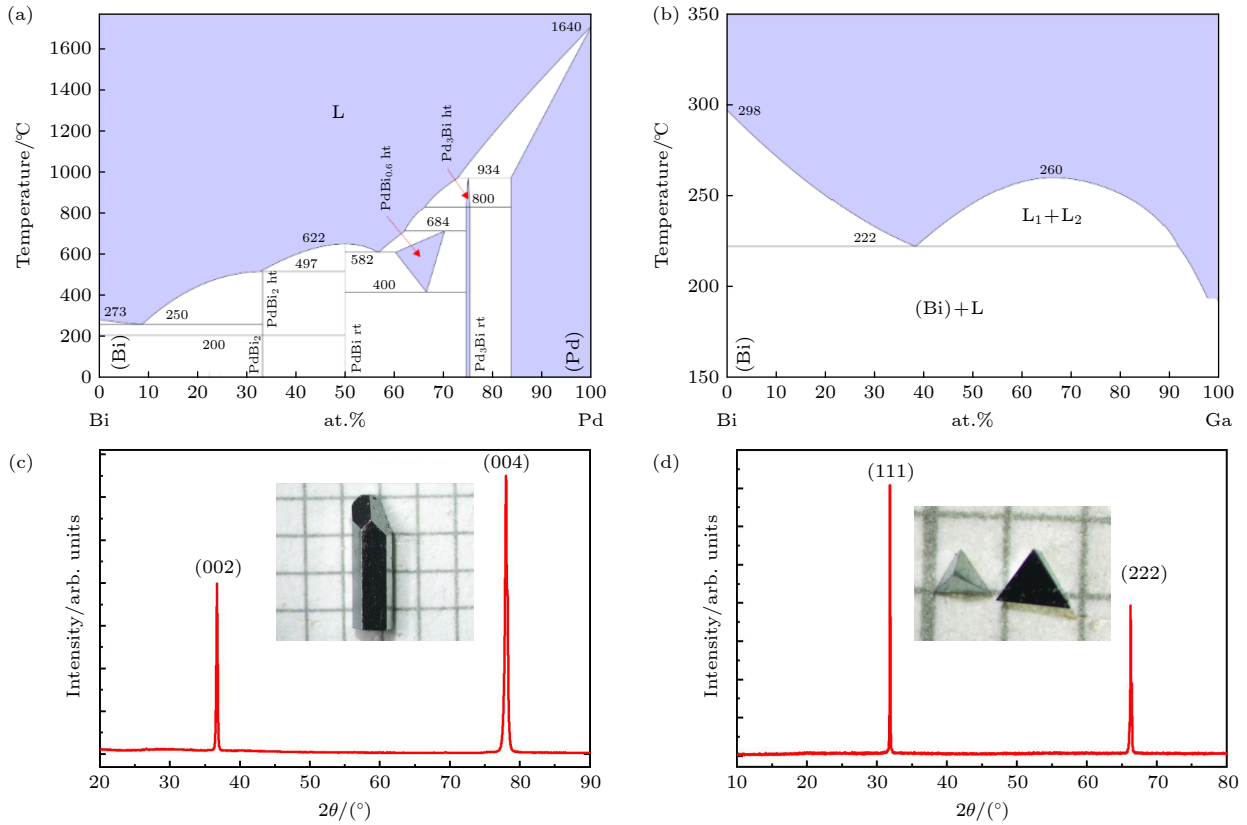


图 14 (a) Bi-Pd^[186] 以及 (b) Bi-Ga^[185] 元素的二元相图; (c), (d) 不同晶面的单晶 XRD 衍射图谱

Fig. 14. (a) Bi-Pd^[186] and (b) Bi-Ga^[185] binary phase diagram; (c), (d) single-crystal XRD patterns of PdGa with different crystal faces.

时间反演对称性破缺导致的外尔态。从晶体结构考虑, Bi/Sb 网络平面层被认为是狄拉克费米子的载体^[188]。在我们最早开展 YbMnSb₂ 与 EuMnSb₂ 这两种化合物单晶生长工作时, 已有工作尚未报道这些材料的成功合成, 后续有其他实验小组陆续报道了相关工作。

我们用助溶剂法生长了 YbMnSb₂^[189–191], EuMnSb₂ 单晶样品^[192], 助溶剂为 Sb。将 Yb/Eu 块、Mn 粉和 Sb 块以 1:1:4 的比例混合放入氧化铝坩埚, 之后置于石英管内抽真空封管。将封好的石英管放入高温炉内在 60 h 内升温至 1050 °C, 以 1 °C/h 的速率降温至 690 °C 离心, 将单晶与多余的助溶剂 Sb 分离。图 15(a) 和图 15(b) 分别为所生长的 YbMnSb₂ 和 EuMnSb₂ 单晶, 样品表面平整光滑, 经过单晶 X 射线衍射谱的确认, 其晶面分别为 (00l) 和 (h00) 面。

3.3.2 EuB₆

第一性原理计算预言 EuB₆ 在顺磁态时是拓扑平庸的, 而随着温度降低进入铁磁态后, 时间反演对称性破缺, 自旋简并破除, 能带发生劈裂, 自

旋向下态的能带能隙变大而自旋向上态的能带发生反转, 形成磁性拓扑半金属态^[193]。EuB₆ 作为磁

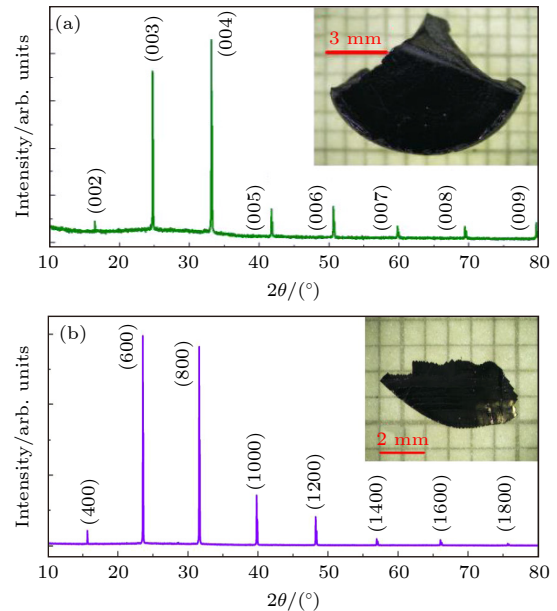


图 15 (a) YbMnSb₂ 与 (b) EuMnSb₂ 单晶照片及单晶 X 射线衍射谱图

Fig. 15. Photos and XRD spectra of single crystal (a) YbMnSb₂ and (b) EuMnSb₂.

性拓扑半金属, 能带交叉点位于费米能级附近且没有其他能带的影响, 电子结构较为简单, 有利于研究相关的拓物性^[194–198]. 已有文章报道 EuB_6 单晶可通过氩气气氛保护加热到 1450 °C 进行生长^[199]. 我们借鉴此方法并进行了一定的调整, 在无需气氛保护的条件下得到了 EuB_6 单晶^[194].

EuB_6 单晶用 Al 作为助溶剂生长得到, 将原材料按照 $\text{Eu}:\text{B}:\text{Al} = 1:6:570$ 的比例混合后装入带盖帽的氧化铝坩埚内, 在抽真空环境下封入石英管内, 放入高温炉升温至 1350 °C, 保温 10 h 后以 5 °C/h 的速率降温至 700 °C, 然后自然降至室温. 石英管可承受的最高温度为 1200 °C, 而 EuB_6 生长最高温为 1350 °C, 因此每次取出时石英管破裂是正常的, 为避免石英管破裂对高温炉造成污染, 在放置于高温炉之前, 可在石英管外用多层石英棉进行保护, 将石英管完全包裹在石英棉与坩埚内部. 当温度升温至 660 °C, 坩埚内的 Al 达到熔点融化, 将内部的 Eu 单质、B 单质包裹起来, 随着温度的进一步升高, Al 溶液慢慢将 Eu 单质与 B 单

质溶解. 温度逐渐升高, 当高于石英管可承受温度时, 石英管破裂, 即便坩埚使用了盖帽, 表面的 Al 溶液还会与氧气反应形成致密的三氧化二铝氧化层, 与氧化铝坩埚材质一致, 将内部的 Al 单质保护起来而不再继续被氧化. 随着温度的降低, 内部 EuB_6 单晶生成. 降至室温后, 将装满 EuB_6 单晶与 Al 助溶剂的坩埚浸泡在氢氧化钠溶液中, 使 Al 与氢氧化钠反应. 在这个过程中会产生氢气, 因此要在通风橱内进行, 由于涉及碱性溶液, 要注意个人防护. 对于样品的尺寸, 我们也进行了一些条件的探索. 首先, 使用 10 g 的原材料进行生长, 得到的单晶多为矩形形貌, 有平整光亮的晶面, 如图 16(c) 所示, 但整体尺寸较小, 在 1 mm × 1 mm × 0.3 mm 左右. 慢慢增大原材料的总量, 发现在总量为 30 g 时, 得到的单晶样品既具有金属光泽的平整晶面, 又具有较大的尺寸, 整体可达到 1 mm × 3 mm × 0.5 mm 左右, 如图 16(d) 所示, 有的长条样品甚至可以达到 1 cm 的长度, 非常有利于运输测试及其他实验研究.

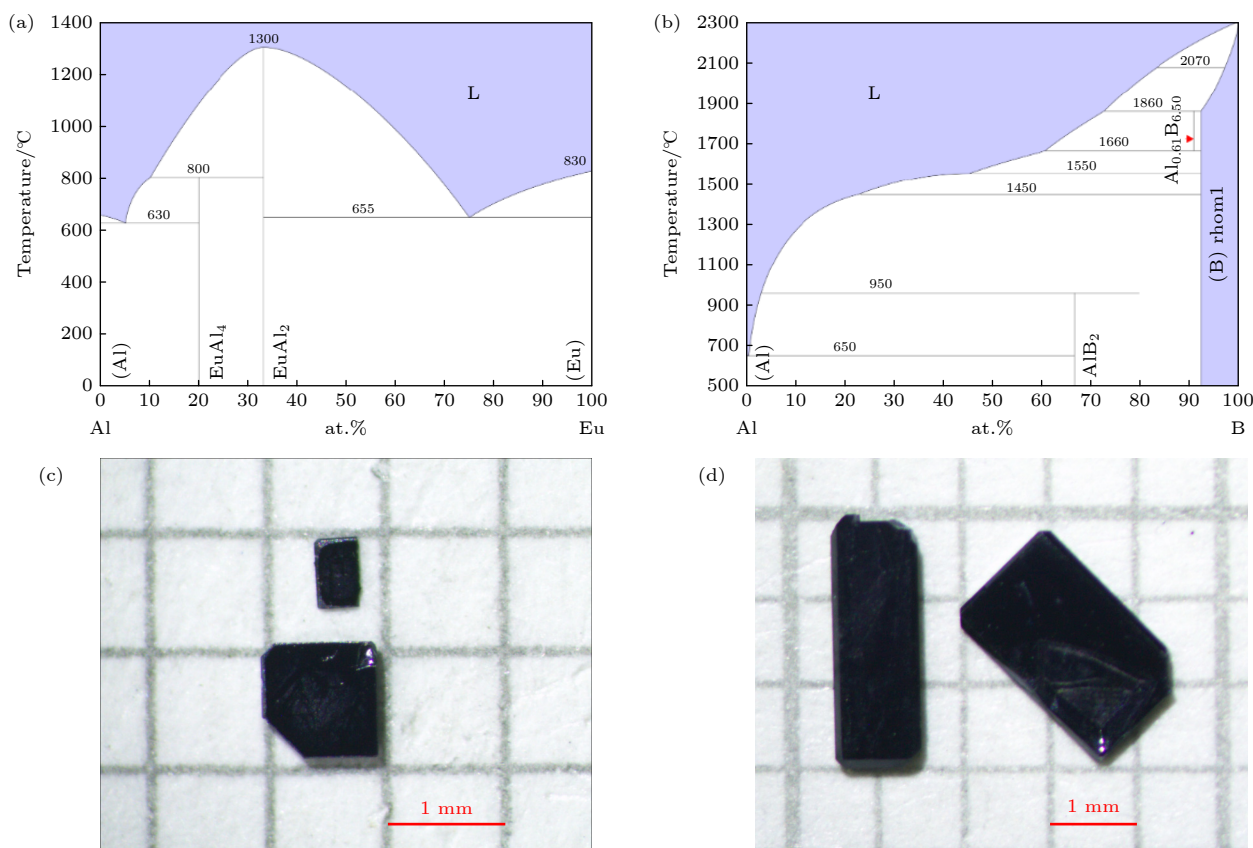


图 16 (a) Al-Eu^[200] 以及 (b) Al-B^[201] 元素二元相图; (c), (d) 典型的 EuB_6 单晶样品

Fig. 16. (a) Al-Eu^[200] and (b) Al-B^[201] binary phase diagram; (c), (d) typical grown single crystals of EuB_6 .

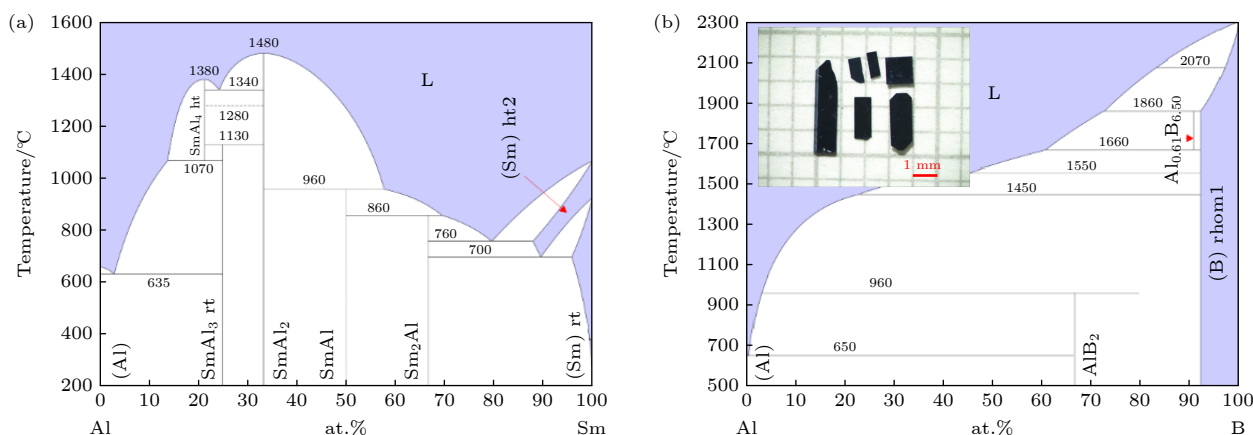


图 17 (a) Al-Sm^[203] 以及 (b) Al-B^[201] 元素二元相图, 插图为典型的 SmB₆ 单晶样品

Fig. 17. (a) Al-Sm^[203] and (b) Al-B^[201] binary phase diagram. Insets are typical grown single crystals of SmB₆.

3.3.3 SmB₆

EuB₆ 同族化合物 SmB₆ 是拓扑近藤绝缘体^[202], 其电绝缘性来源于强关联的电子相互作用. SmB₆ 中 Sm 的 f 壳层电子提供局域磁矩, d 壳层的巡游电子与局域电子轨道进行杂化, 在费米能级附近打开能隙, 使其体态变为绝缘体, 同时发生了能带反转, 在表面上产生了拓扑保护的导电态. 基于此, SmB₆ 中的拓扑表面态陆续被实验证明. 另外, 也有人提出 SmB₆ 中的绝缘性可能是某种特殊的强关联现象而不是 f 和 d 轨道杂化, 导致 SmB₆ 中的带隙内很可能会出现各种体态的新电子态, 这确实已被后续的实验观测到. 因此, 由于不同的理论模型的提出, 使得 SmB₆ 成为研究拓扑近藤绝缘体的一个平台. 本文同样使用 Al 作为助溶剂生长了 SmB₆ 单晶样品.

采取和 EuB₆ 同样的生长方案, 用 Al 作为助溶剂生长单晶. 借鉴 EuB₆ 的生长经验, 使用总量 30 g, 按照 Sm:B:Al = 1:6:600 的比例将原材料混合后装入氧化铝坩埚, 在抽真空条件下封入石英管内, 放入高温炉升温至 1350 °C, 保温 10 h, 以 5 °C/h 的速率降温至 700 °C, 然后自然降至室温. 将得到的含有 SmB₆ 单晶与 Al 助溶剂的坩埚浸泡在氢氧化钠溶液中, 使 Al 与氢氧化钠反应. 最终得到的 SmB₆ 大尺寸单晶如图 17(b) 插图所示, 样品尺寸大约在 2—3 mm 之间, 具有平整的、具有金属光泽的晶面.

3.3.4 Co₃Sn₂S₂/Co₃In₂S₂

具有 Kagome 晶格的磁性材料体系是人们研

究自旋阻挫的重要载体, 因其具有线性色散的狄拉克能带和平带而受到广泛研究. 其中, 平带可以承载许多新奇的量子现象, 如分数量子霍尔效应、高温超导以及非费米液体行为. 因此, 具有 Kagome 晶格的材料体系是研究电子关联及拓扑非平庸能带的重要平台. 本节介绍 Kagome 的代表材料, Fe₃Sn₂, Co₃Sn₂S₂ 及同族化合物 Co₃In₂S₂ 的单晶生长.

Co₃Sn₂S₂ 是首个理论预言并实验证实的具有内禀磁性的外尔费米子体系, 具有较高的转变温度 (177 K), 是研究反常霍尔、反常能斯特效应和手性反常等新奇的物理性质^[127–132] 的候选材料之一.

我们采用气相输运法生长了 Co₃Sn₂S₂ 单晶样品, 将 Co 粉、Sn 粉与 S 粉按照化学计量比 3:2:2 称量后混合均匀, 在抽真空环境下封入石英管内, 放入高温炉内升温至 1000 °C 保温 2 d 后自然降温. 将获得的粉末研磨均匀后, 与 10 mg/cm³ 浓度的输运剂 I₂ 一起再次封入石英管, 装有原材料的一端放置在高温端, 温度设置为 850 °C, 另一端放置在低温端, 温度设置为 750 °C, 保温 9 d 后自然降温, 在低温端获得 Co₃Sn₂S₂ 单晶样品, 如图 18(a) 所示, 具有六边形形貌, 样品表面平整光亮. 除了气相输运法, 通过熔融重结晶法^[130] 和助溶剂法^[131] 均可以获得 Co₃Sn₂S₂ 单晶.

将 Co₃Sn₂S₂ 中的元素进行替代, 同族化合物 Co₃In₂S₂ 的磁性被抑制, 后者被预言为理想的第三类外尔半金属^[204–208]. 我们采用助溶剂法生长 Co₃In₂S₂ 单晶样品. 将 Co 粉、In 粒以及 S 粉按照 8:86:6 的比例混合均匀后装入氧化铝坩埚内, 在

抽真空的环境下封入石英管内,再放入高温炉内升温至 1100 °C,保温 20 h,以 2 °C/h 的速率降温至 500 °C 离心. 所得的 $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ 样品表面会有剩余的助溶剂 In 的残留物,可用稀盐酸溶液浸泡将其去除,处理后的样品尺寸在 1.2 mm × 1 mm × 0.2 mm 左右,表面平整,有金属光泽,如图 18(b) 所示.

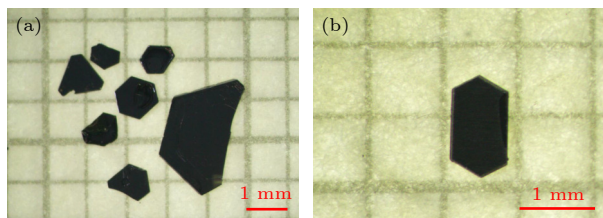


图 18 (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 与 (b) $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ 单晶样品

Fig. 18. Single crystals of (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ and (b) $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$.

3.3.5 Fe_3Sn_2

Kagome 体系的另外一个代表材料 Fe_3Sn_2 具有较高的铁磁转变温度、本征机制导致的反常霍尔及磁泡斯格明子导致的拓扑霍尔效应,在来自旋电子学器件领域具有潜在的应用价值^[114–118].

我们分别采用了自助溶剂法及气相输运法进行生长. 首先,尝试用自助溶剂法生长 Fe_3Sn_2 , 原材料按照 $\text{Fe}:\text{Sn} = 1:24$ 的比例装入氧化铝坩埚,在抽真空的环境下封入石英管,按照 1 °C/min 的速率升温至 1150 °C,保温 20 h,在 6 h 内降温至 910 °C 后按照 1.5 °C/h 的速率降温至 780 °C,保温 4 d 后离心,得到的单晶样品如图 19(a) 插图所示. 样品表面缺陷明显,有未除净的助溶剂 Sn,

且样品尺寸比较小. 同时,通过 Fe-Sn 的二元相图可以看到,Fe-Sn 化合物比较多,想要通过自助溶剂法得到 Fe_3Sn_2 单晶,离心温度区间比较窄,在 762–808 °C 之间,如果离心过程中控温不准确,很容易形成其他化合物的杂质. 因此,我们尝试用气相输运法生长单晶来改善样品质量与尺寸.

采用气相输运法之前,先生长多晶样品,将 Fe 粉与 Sn 粉按照 3:2 的比例混合并研磨均匀,压片后封入石英管内,烧至 770 °C,保温 48 h 后淬火,防止生成其他杂相. 将获得的粉末再次研磨,总量 0.8 g,与 20 mg/cm³ 浓度的输运剂 I_2 一起封入石英管内,放入水平管式炉,含有原材料的一端放置在低温端,温度设置为 650 °C,结晶区放置在高温端,温度设置为 720 °C,保温 10 d 后淬火,在管内可获得六边形形貌的 Fe_3Sn_2 单晶样品,如图 19(b) 所示,样品表面干净,有平整光滑的晶面,尺寸在 2 mm 左右. 经过对比,气相输运法得到的单晶从形貌、尺寸上都明显优于自助溶剂法得到的单晶,但产量较低.

3.3.6 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$

MnBi_2Te_4 ^[104,105,112,113] 在转变温度之下是受到时间反演和空间平移联合对称操作保护的反铁磁拓扑绝缘体,作为层状材料,相邻的层间反铁磁耦合较弱,在几特斯拉的磁场下可以变为铁磁,进入磁性外尔半金属态. 随着 Bi_2Te_3 层数的增加,形成 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 结构系列材料,具体包括 MnBi_4Te_7 ^[210–215], $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ^[216–219] 及 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ^[220–222] 等材料,且随着 n 的增加层间反铁磁耦合进一步减

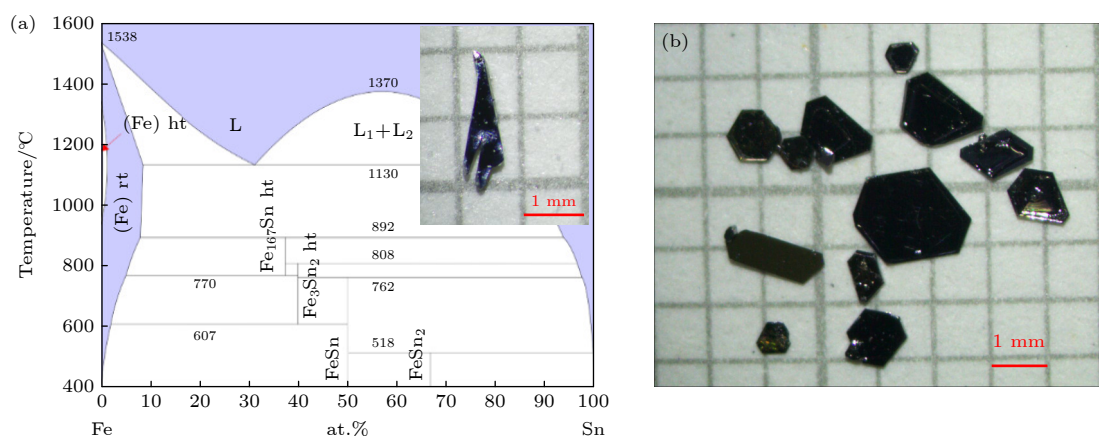


图 19 (a) Fe-Sn^[209] 元素二元相图, 插图为自助溶剂方法生长的 Fe_3Sn_2 单晶样品; (b) 气相输运方法生长的 Fe_3Sn_2 单晶样品

Fig. 19. (a) Fe-Sn^[209] binary phase diagram. Inset is the single crystal of Fe_3Sn_2 grown from the flux method. (b) The single crystals grown from the vapour transport.

弱, 材料内部出现反铁磁与铁磁的竞争, 体系会出现多种磁性态和电子态, 是研究磁性拓扑绝缘体体系丰富物理性质的良好平台^[104,105].

借助文献^[223]提供的相图, 可以生长出 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 体系材料单晶. 由相图可知, 不同比例的 MnTe 与 Bi_2Te_3 混合, 在不同的温度下离心会得到不同的 MBT 化合物, 生长的难点在于不同成分化合物之间可离心的温度区间非常窄, 当控温不准确时, 很容易引入杂相. 因此, 生长过程中, 精确地控制离心温度是关键. 在 MnBi_2Te_4 单晶的生长区域内, Bi_2Te_3 的比例在 50%—83% 之间, 离心温度在 582—590 °C 之间, 温差为 8 °C; 在 MnBi_4Te_7 单晶样品的生长区域内, Bi_2Te_3 的比例在 67%—86% 之间, 离心温度为 577—582 °C, 温差为 5 °C; 在 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 单晶样品的生长区域内, Bi_2Te_3 的比例在 75%—89% 之间, 离心温度为 577—574 °C, 温差为 3 °C. 在开始的晶体生长探索阶段, 我们尝试按照相图温度生长, 但是发现用实验室高温炉生长出晶体的温度似乎与相图的温度有所差别, 因

此, 借助相图的温差, 对生长方案的离心温度进行了调整, 最终确定了 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 的生长方案.

对于生长 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 体系, 我们选择的原材料各组分比例不变, 仅改变其离心温度. 对于 MnBi_2Te_4 , 选择 $\text{MnTe}:\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 1:4$ 的比例混合, 装入氧化铝坩埚, 在抽真空环境下封入石英管内, 放入高温炉经过 1 °C/min 的速率升温至 1100 °C, 经过 5 °C/h 的速率降温至 600 °C, 然后以 0.5 °C/h 的速率降温至 590 °C, 保温 2 d 后进行离心; 对于 MnBi_4Te_7 , 相同比例的原材料经过相同的封管过程以及升温过程, 唯一不同的是在 585 °C 离心; $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 也是以相同的原材料比例以及升温过程, 但在 581 °C 离心. 得到的 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 单晶样品如图 20(a)—(c) 中插图所示, 样品表面平整光滑, 长宽在 3—5 mm, 厚度 1 mm 左右, 经过单晶 X 射线衍射谱确认, 晶面均为 (00 l) 面. 根据相图提供的信息, 我们成功生长出了 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, 根据生长规律, 随着 n 的增加, 各化合物之间的温差逐渐缩短, 那么

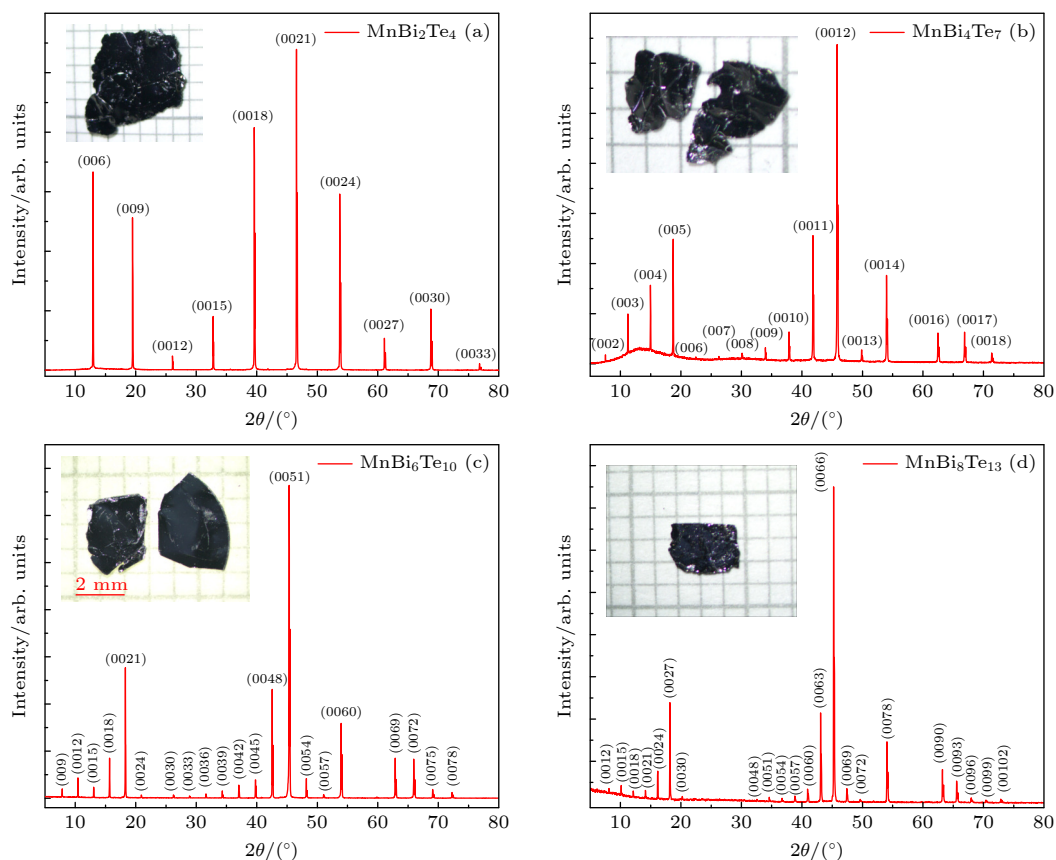


图 20 (a) MnBi_2Te_4 , (b) MnBi_4Te_7 , (c) $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 与 (d) $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 的晶体图以及相应的单晶 X 射线衍射图谱

Fig. 20. Single-crystal XRD patterns of (a) MnBi_2Te_4 , (b) MnBi_4Te_7 , (c) $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ and (d) $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$. Insets are corresponding photos of single crystals.

以此推断, $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 的温度区间会更窄. 最终, 按照 $\text{MnTe}:\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 19:81$ 的比例, 离心温度为 579°C 的方案生长出了 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$. 但值得注意的是, 由于离心温度与 Bi_2Te_3 熔点非常接近, 温区非常窄, 不可避免地会导致 Bi_2Te_3 单晶与 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 单晶共存, 但可以通过单晶 XRD 进行区分和挑选, 这一现象在 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中并没有发现. 另外, 因热力学稳定性原因, 生长出的 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 单晶存在交错生长的问题, 可能在某几层是某个特定的 n 值, 而另外几层存在另一个不同 n 值的样品, 甚至是 Bi_2Te_3 或 MnTe 插层相. 这通过单晶 XRD 很难确认和区分, 可以减薄后通过其他实验手段确认. 除了助溶剂法, 其他研究组还通过气相输运法生长了 MnBi_2Te_4 [224,225].

3.3.7 EuIn_2As_2

目前, 除了 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 体系之外, 反铁磁拓扑绝缘体材料比较稀少, 寻找新的高质量单晶成为研究磁性拓扑绝缘体的关键. EuIn_2As_2 被预言是一种轴子绝缘体材料 [226–228], 它具有沿 ab 面内的反铁磁序和层状的晶体结构, 角分辨光电子能谱的实验也观测到非平庸拓扑态的相关能带结构. 但实验表明 EuIn_2As_2 呈金属态而非绝缘态, 后续通过掺杂非磁性元素 Ca 来调节费米能级, 为探索二维磁性材料和诱导拓扑态提供了重要手段.

我们采用 In 做助溶剂来生长 EuIn_2As_2 单晶样品. 将 Eu 块、In 粒及 As 粉按照 1:20:2 的比例混合放入氧化铝坩埚, 再将坩埚真空封入石英管中, 将石英管按照 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1100°C 并保温 10 h, 保证反应物在助溶剂作用下完全溶

解. 接下来以 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 570°C 离心, 将单晶与多余的 In 助溶剂分离. 得到的 EuIn_2As_2 单晶样品如图 21(b) 插图所示, 样品表面光滑平整, 有金属光泽, 尺寸大约在 $1.2\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$.

4 晶体鉴定

当单晶生长出来后, 可以先在显微镜下对晶体进行初步的判断和挑选. 单晶一般沿易生长方向进行生长, 呈现规则的几何外形, 棱角分明, 表面光滑无裂痕, 不沾附粉末或其他固体等杂质. 很多时候会出现很多小晶粒聚集在一起的情况, 这就需要对晶体进行剥离或切割. 此外, 在利用 X 射线衍射进行晶体结构确认时或在后续的物性测试中, 为了获得理想的信号, 晶体的尺寸也不能太小. 除了使用显微镜对晶体进行光学成像, 还可以用原子力显微镜 (AFM) 对薄层样品的厚度和表面粗糙度进行表征.

晶体中不可避免地会存在各种各样的缺陷, 而晶体的物理性质直接受缺陷影响, 进而影响后续实验现象的观测. 所以, 晶体质量的鉴定对实验者至关重要, 通过各种实验手段检测出晶体缺陷并分析原因, 才能对其生长条件和方案进行优化, 得到更高质量的单晶. 单晶质量的基本鉴定一般是对晶体的成分和结构进行检测和分析. 现代科学技术的发展为晶体的质量鉴定提供了各种各样的实验手段, 下面简单介绍几种判断单晶质量的依据, 供初学者参考.

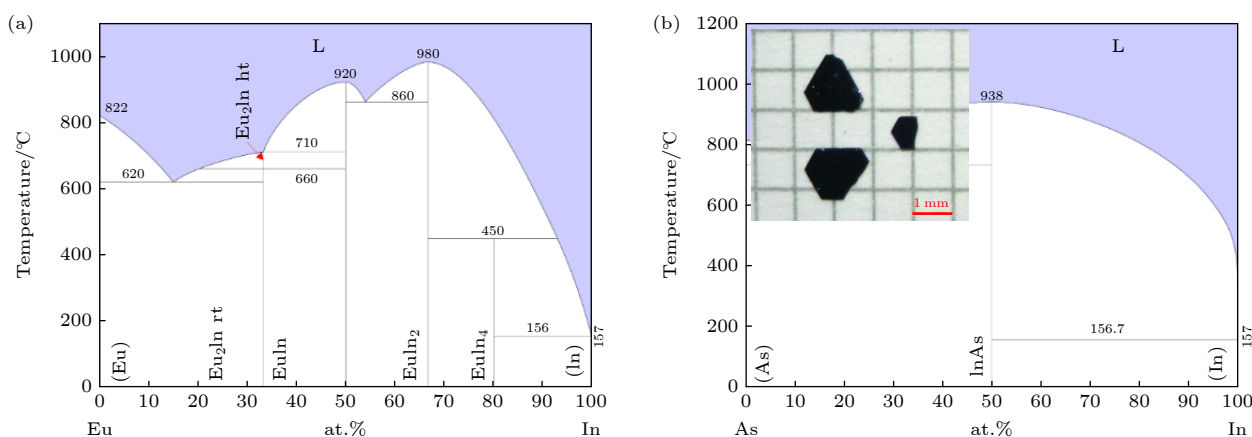


图 21 (a) Eu-In [229] 元素二元相图; (b) As-In [230] 元素二元相图, 其中插图为生长的 EuIn_2As_2 单晶

Fig. 21. (a) Eu-In [229] and (b) As-In [230] binary phase diagram. Inset is the grown single crystals.

4.1 晶体成分分析

为了判断生长的样品是否为目标样品, 需要确认晶体中的化学组分, 判断其中是否有其他元素.

1) 扫描电子显微镜 (SEM) 与能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 结合使用可以分析样品局域部分的元素组成. SEM 是用聚焦的电子束轰击样品表面, 通过电子与样品相互作用产生二次电子、背散射电子等作用到样品表面, EDX 再根据样品表面发出的元素特征 X 射线波长测定样品所含元素, 根据强度测定元素的相对含量. 根据探针在待测样品表面扫描方式的不同, 可以分为点、线、面三种分析方式, 还可以判断样品成分的均匀性.

2) 电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS), 具有元素、同位素、形态分析等定量定性分析能力. 通过蒸发、分解、激发和电离使样品所含元素发射各自的特征谱线, 由特征谱线分析样品中的元素, 由谱线的强度分析相应元素的含量. ICP-MS 的特点是要求样品溶于酸中, 配成离子溶液, 使待测元素以离子形式存在. 如果样品不溶于强酸, 一般采用在空气中烧结使待测元素变成金属氧化物的形式存在. ICP-MS 可检测样品全域元素组成, 且操作简单、精度高, 提供的离子信息受干扰程度小, 但其缺点是会破坏样品.

4.2 晶体结构分析

经过晶体的成分分析, 我们已经知道了样品中含有的元素及其计量比, 下面对晶体结构进行分析.

X 射线衍射分析 (XRD) 主要用来进行晶体的结构鉴定、晶胞参数测量和单晶取向测定. 晶体中原子周期性地排列, X 射线入射晶体时, 不同原子散射的 X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强 X 射线衍射. 当 X 射线与待测晶面呈 θ 角时, 根据布拉格公式 ($2d\sin\theta = n\lambda$) 得到相应的特征峰, 而衍射特征峰则与晶体的结构密切相关. XRD 鉴定晶体结构基于多晶样品对 X 射线的衍射效应, 所以需要将挑选好的单晶研磨成多晶粉末进行检测, 将得到的多晶 X 射线衍射谱与 PDF 卡片对比, 可以知道所测样品是单一化合物还是多种化合物的混合. 根据精修软件对粉末 XRD 谱进行精修可以得到对应化合物的晶胞参数与晶体结构. XRD 鉴定晶面取向基于单晶样品对 X 射线的衍射效应, 根据晶面的衍射特征峰可以判断晶面取向. 实验中

经常使用摇摆曲线来表征晶体的结晶质量, 衍射峰的半高宽是主要的指标. XRD 衍射特征峰的强度、半高宽都与晶体的结晶度有关. 晶体的质量和结晶度越好, 特征峰强度越高, 半高宽越窄.

对于未知晶体样品的结构分析, 常用单晶四圆衍射^[231]判断, 这也是确定单晶结构的主要实验手段. 单晶四圆衍射仪的核心部件是四圆测角仪, 它由四个圆组成, 分别是 ϕ 圆、 χ 圆、 ω 圆和 2θ 圆, 以这四个变量调整晶体位置和转动计数器使晶体中的每一晶面都发生衍射, 记录下相应的衍射强度, 通过分析最终确定单晶的结构. 此方法所需的晶体样品小, 通常 1 mm 以下, 提供的数据准确、灵敏度高.

5 总 结

高质量的单晶是研究物理问题和实现新奇物理现象的基础. 晶体的设计、发展和生长本质上影响着凝聚态领域中理论研究与实验观测的发展^[232]. 基于此, 本文介绍了近几年拓扑材料的分类及发展, 详细介绍了量子材料实验室生长单晶最常用的方法, 即助溶剂法以及气相输运法, 总结了常用的助溶剂以及输运剂的性质, 如何选取合适的助溶剂, 以及化学气相输运和物理气相输运的区别. 从狄拉克半金属、外尔半金属, 到高陈数手性拓扑半金属再到磁性拓扑材料, 详细介绍了 Cd_3As_2 , 12 型砷化物 TAs_2 , 11 型稀土磷族化合物 LnX , $\text{CoSi/RhSn/PtGa/PdGa}$, 三元 112 型 Mn 基化合物 $\text{AMnBi}_2/\text{AMnSb}_2$, $\text{EuB}_6/\text{SmB}_6$, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$, Fe_3Sn_2 , $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$, EuIn_2As_2 的单晶生长方案. 总结一下, 单晶生长的关键因素在于以下几点: 助溶剂的选择, 助溶剂与原材料的比例, 反应温度, 降温历程以及离心温度; 输运剂的选择, 输运剂的浓度, 源区与结晶区的温度设置. 本文对检验晶体质量的方法也做了简要介绍, 包括对晶体的组分以及结构的分析. 晶体生长是一个有趣的、值得系统研究和探索的过程, 往往需要系统地开展工作才能寻找到最优的生长方案.

参考文献

- [1] Moore J E 2010 *Nature* **464** 194
- [2] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [3] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057

- [4] Wehling T, Black-Schaffer A M, Balatsky A V 2014 *Adv. Phys.* **63** 1
- [5] Fang Z, Nagaosa N, Takahashi K S, Asamitsu A, Mathieu R, Ogasawara T, Yamada H, Kawasaki M, Tokura Y, Terakura K 2003 *Science* **302** 92
- [6] Wan X, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [7] Weng H M, Dai X, Fang Z 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 303001
- [8] Yu R, Fang Z, Dai X, Weng H M 2017 *Front. Phys.* **12** 127202
- [9] Bradlyn B, Cano J, Wang Z, Vergniory M G, Felser C, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Science* **353** aaf5037
- [10] Tang P Z, Zhou Q, Zhang S C 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 206402
- [11] Pshenay Severin D A, Ivanov Y V, Burkov A A, Burkov A T 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 135501
- [12] Borisenko S, Gibson Q, Evtushinsky D, Zabolotnyy V, Büchner B, Cava R J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 027603
- [13] Liu Z K, Jiang J, Zhou B, Wang Z J, Zhang Y, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Peng H, Dudin P, Kim T, Hoesch M, Fang Z, Dai X, Shen Z X, Feng D L, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Nat. Mater.* **13** 677
- [14] 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
- [15] Liang T, Gibson Q, Ali M N, Liu M H, Cava R J, Ong N P 2015 *Nat. Mater.* **14** 280
- [16] Li C Z, Wang L X, Liu H W, Wang J, Liao Z M, Yu D P 2015 *Nat. Commun.* **6** 10137
- [17] Li H, He H T, Lu H Z, Zhang H C, Liu H C, Ma R, Fan Z Y, Shen S Q, Wang J N 2016 *Nat. Commun.* **7** 10301
- [18] 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
- [19] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, Wang Z J, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Shen Z X, Fang Z, Dai X, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Science* **343** 864
- [20] Xu S Y, Liu C, Kushwaha S K, Sankar 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
- [21] 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
- [22] Xiong J, Kushwaha S, krizan J, Liang T, Cava R J, Ong N P 2016 *Europhys. Lett.* **114** 27002
- [23] Weng H M, Fang C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- [24] Huang S M, Xu S Y, Belopolski I, Lee C C, Chang G Q, Wang B K, Alidoust N, Bian G, Neupane M, Zhang C L, Jia S, Bansil A, Lin H, Hasan M Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 7373
- [25] Lv B Q, Weng H M, Fu B B, Wang X P, Miao H, Ma J, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Qian T, Ding H 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031013
- [26] Lv 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
- [27] Xu S Y, Belopolski I, Sanchez D S, Zhang C L, Chang G Q, Guo C, Bian G, Yuan Z J, Lu H, Chang T R, Shibaev P P, Prokopovych M L, Alidoust N, Zheng H, Lee C C, Huang S M, Sankar R, Chou F C, Hsu C H, Jeng H T, Bansil A, Neupert T, Strocov V N, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Sci. Adv.* **1** e1501092
- [28] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C L, Sankar R, Chang G Q, Yuan Z J, Lee C C, Huang S M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B K, Bansil A, Chou F C, Shibaev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Science* **349** 613
- [29] Xu S Y, Alidoust N, Belopolski I, Yuan Z, Bian G, Chang T R, Zheng H, Strocov V N, Sanchez D S, Chang G 2015 *Nat. Phys.* **11** 748
- [30] Liu Z K, Yang L X, Sun Y, Zhang T, Peng H, Yang H F, Chen C, Zhang Y, Guo Y F, Prabhakaran D, Schmidt M, Hussain Z, Mo S K, Felser C, Yan B, Chen Y L 2016 *Nat. Mater.* **15** 27
- [31] Xu N, Weng H M, Lv B Q, Matt C E, Park J, Bisti F, Strocov V N, Gawryluk D, Pomjakushina E, Conder K, Plumb N C, Radovic M, Autès G, Yazyev O V, Fang Z, Dai X, Qian T, Mesot J, Ding H, Shi M 2016 *Nat. Commun.* **7** 11006
- [32] Huang X C, Zhao L X, Long Y J, Wang P P, Chen D, Yang Z H, Liang H, Xue M Q, Weng H, Fang Z, Dai X, Chen G F 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031023
- [33] Arnold F, Shekhar C, Wu S C, Sun Y, dos Reis R D, Kumar N, Naumann M, Ajeesh M O, Schmidt M, Grushin A G, Bardarson J H, Baenitz M, Sokolov D, Borrmann H, Nicklas M, Felser C, Hassinger E, Yan B H 2016 *Nat. Commun.* **7** 11615
- [34] Zhang C L, Xu S Y, Belopolski I, Yuan Z J, Lin Z Q, Tong B B, Bian G, Alidoust N, Lee C C, Huang S M, Chang T R, Chang G Q, Hsu C H, Jeng H T, Neupane M, Sanchez D S, Zheng H, Wang J F, Lin H, Zhang C, Lu H Z, Shen S Q, Neupert T, Hasan M Z, Jia S 2016 *Nat. Commun.* **7** 10735
- [35] Chang C Z, Zhang J S, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [36] Sekine A, Nomura K 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 141101
- [37] Klitzing K V, Dorda G, Pepper M 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 494
- [38] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, den Nijs M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 405
- [39] Wen X G 1990 *Int. J. Mod. Phys. B* **04** 239
- [40] Haldane F D M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015
- [41] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
- [42] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
- [43] Bernevig B A, Zhang S C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 106802
- [44] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401
- [45] Min H, Hill J E, Sinitsyn N A, Sahu B R, Kleinman L, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165310
- [46] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp L W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766
- [47] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [48] Liu C X, Hughes T L, Qi X L, Wang K, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 236601
- [49] Knez I, Du R R, Sullivan G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 136603
- [50] Fu L, Kane C L, Mele E J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 106803
- [51] Hsieh D, Qian D, Wray L, Xia Y, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2008 *Nature* **452** 970
- [52] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [53] Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Nat. Phys.* **5**

- 398
- [54] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, Liu Z K, Mo S K, Qi X L, Zhang H J, Lu D H, Dai X, Fang Z, Zhang S C, Fisher I R, Hussain Z, Shen Z X 2009 *Science* **325** 178
- [55] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [56] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [57] Cao Y, Rodan-Legrain D, Rubies-Bigorda O, Park J M, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2020 *Nature* **583** 215
- [58] Uri A, Grover S, Cao Y, Crosse J A, Bagani K, Rodan-Legrain D, Myasoedov Y, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Zeldov E 2020 *Nature* **581** 47
- [59] Young S M, Zaheer S, Teo J C Y, Kane C L, Mele E J, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 140405
- [60] Tang P Z, Zhou Q, Xu G, Zhang S C 2016 *Nat. Phys.* **12** 1100
- [61] Hua G Y, Nie S M, Song Z D, Yu R, Xu G, Yao K L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 201116
- [62] Wang Z J, Weng H M, Wu Q S, Dai X, Fang Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125427
- [63] Wang C M, Sun H P, Lu H Z, Xie X C 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 136806
- [64] Zhang C, Narayan A, Lu S H, Zhang J L, Zhang H Q, Ni Z L, Yuan X, Liu Y W, Park J H, Zhang E Z, Wang W Y, Liu S S, Cheng L, Pi L, Sheng Z G, Sanvito S, Xiu F X 2017 *Nat. Commun.* **8** 1272
- [65] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, Wu Q, Troyer M, Dai X, Bernevig B A 2015 *Nature* **527** 495
- [66] Wang Z, Gresch D, Soluyanov A A, Xie W, Kushwaha S, Dai X, Troyer M, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 056805
- [67] Xu N, Wang Z J, Weber A P, Magrez A, Bugnon P, Berger H, Fu B B, Lv B Q, Plumb N C, Radovic M, Conder K, Qian T, Dil J H, Mesot J, Ding H, Shi M 2016 arXiv: 1604.02116 [cond-mat.mtrl-sci]
- [68] Jiang J, Liu Z K, Sun Y, Yang H F, Rajamathi C R, Qi Y P, Yang L X, Chen C, Peng H, Hwang C C, Sun S Z, Mo S K, Vobornik I, Fujii J, Parkin S S P, Felser C, Yan B H, Chen Y L 2017 *Nat. Commun.* **8** 13973
- [69] Tamai A, Wu Q S, Cucchi I, Bruno F Y, Riccò S, Kim T K, Hoesch M, Barreteau C, Giannini E, Besnard C, Soluyanov A A, Baumberger F 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031021
- [70] Sun Y, Wu S C, Ali M N, Felser C, Yan B H 2015 *Phys. Rev. B* **92** 161107
- [71] Deng K, Wan G L, 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
- [72] Autès G, Gresch D, Troyer M, Soluyanov A A, Yazyev O V 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 066402
- [73] Koepnick K, Kasinathan D, Efremov D V, Khim S, Borisenko S, Büchner B, van den Brink J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 201101
- [74] Wu Y, Mou D, Jo N H, Sun K, Huang L, Bud'ko S L, Canfield P C, Kaminski A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121113
- [75] Ali M N, Xiong J, Flynn S, Tao J, Gibson Q D, Schoop L M, Liang T, Haldolaarachchige N, Hirschberger M, Ong N P, Cava R J 2014 *Nature* **514** 205
- [76] Li P, Wen Y, He X, Zhang Q, Xia C, Yu Z M, Yang S A, Zhu Z, Alshareef H N, Zhang X X 2017 *Nat. Commun.* **8** 2150
- [77] Kang D F, Zhou Y Z, Yi W, Yang C L, Guo J, Shi Y G, Zhang S, Wang Z, Zhang C, Jiang S, Li A G, Yang K, Wu Q, Zhang G M, Sun L L, Zhao Z X 2015 *Nat. Commun.* **6** 7804
- [78] Burkov A A, Hook M D, Balents L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 235126
- [79] Hosen M M, Dimitri K, Belopolski I, Maldonado P, Sankar R, Dhakal N, Dhakal G, Cole T, Oppeneer P M, Kaczorowski D, Chou F, Hasan M Z, Durakiewicz T, Neupane M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 161101
- [80] Neupane M, Belopolski I, Hosen M M, Sanchez D S, Sankar R, Szlawska M, Xu S Y, Dimitri K, Dhakal N, Maldonado P, Oppeneer P M, Kaczorowski D, Chou F, Hasan M Z, Durakiewicz T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 201104
- [81] Schoop L M, Ali M N, Straßer C, Topp A, Varykhalov A, Marchenko D, Duppel V, Parkin S S P, Lotsch B V, Ast C R 2016 *Nat. Commun.* **7** 11696
- [82] Hu J, Tang Z J, Liu J Y, Liu X, Zhu Y L, Graf D, Myhro K, Tran S, Lau C N, Wei J, Mao Z Q 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 016602
- [83] Takane D, Wang Z, Souma S, Nakayama K, Trang C X, Sato T, Takahashi T, Ando Y 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121108
- [84] Bian G, Chang T R, Sankar R, Xu S Y, Zheng H, Neupert T, Chiu C K, Huang S M, Chang G, Belopolski I, Sanchez D S, Neupane M, Alidoust N, Liu C, Wang B, Lee C C, Jeng H T, Zhang C, Yuan Z, Jia S, Bansil A, Chou F, Lin H, Hasan M Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 10556
- [85] Zhu Z M, Winkler G W, Wu Q S, Li J, Soluyanov A A 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031003
- [86] Lv 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
- [87] Ma J Z, He J B, Xu Y F, Lv B Q, Chen D, Zhu W L, 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
- [88] 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
- [89] Rao Z C, Li H, Zhang T, Tian S J, Li C H, Fu B B, Tang C Y, Wang L, Li Z L, Fan W H, Li J J, Huang Y B, Liu Z H, Long Y W, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Lei H C, Sun Y J, Qian T, Ding H 2019 *Nature* **567** 496
- [90] Sanchez D S, Belopolski I, Cochran T A, Xu X, Yin J X, Chang G, Xie W, Manna K, Stüb V, Huang C Y, Alidoust N, Multer D, Zhang S S, Shumiya N, Wang X, Wang G Q, Chang T R, Felser C, Xu S Y, Jia S, Lin H, Hasan M Z 2019 *Nature* **567** 500
- [91] Takane D, Wang Z W, Souma S, Nakayama K, Nakamura T, Oinuma H, Nakata Y, Iwasawa H, Cacho C, Kim T, Horiba K, Kumigashira H, Takahashi T, Ando Y, Sato T 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 076402
- [92] Wu D S, Mi Z Y, Li Y J, Wu W, Li P L, Song Y T, Liu G T, Li G, Luo J L 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 077102
- [93] Xu X T, Wang X R, Cochran T A, Sanchez D S, Chang G, Belopolski I, Wang G Q, Liu Y Y, Tien H J, Gui X, Xie W W, Hasan M Z, Chang T R, Jia S 2019 *Phys. Rev. B* **100** 045104
- [94] Wang H, Xu S, Lu X Q, Wang X Y, Zeng X Y, Lin J F, Liu K, Lu Z Y, Xia T L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 115129
- [95] Xu S, Zhou L Q, Wang H, Wang X Y, Su Y, Cheng P,

- Weng H M, Xia T L 2019 *Phys. Rev. B* **100** 245146
- [96] Li H, Xu S, Rao Z C, Zhou L Q, Wang Z J, Zhou S M, Tian S J, Gao S Y, Li J J, Huang Y B, Lei H C, Weng H M, Sun Y J, Xia T L, Qian T, Ding H 2019 *Nat. Commun.* **10** 5505
- [97] Chang G, Xu S Y, Wieder B J, Sanchez D S, Huang S M, Belopolski I, Chang T R, Zhang S, Bansil A, Lin H, Hasan M Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 206401
- [98] Schröter N B M, Pei D, Vergniory M G, Sun Y, Manna K, de Juan F, Krieger J A, Stüss V, Schmidt M, Dudin P, Bradlyn B, Kim T K, Schmitt T, Cacho C, Felser C, Strocov V N, Chen Y L 2019 *Nat. Phys.* **15** 759
- [99] Saini V, Sasmal S, Kulkarni R, Singh B, Thamizhavel A, Nakamura A, Aoki D 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125126
- [100] Yao M Y, Manna K, Yang Q, Fedorov A, Voroshnin V, Valentin S B, Hornung J, Chattopadhyay S, Sun Z, Guin S N, Wosnitza J, Borrmann H, Shekhar C, Kumar N, Fink J, Sun Y, Felser C 2020 *Nat. Commun.* **11** 2033
- [101] Xu S, Zhou L Q, Wang X Y, Wang H, Lin J F, Zeng X Y, Cheng P, Weng H M, Xia T L 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 107504
- [102] Schroter N B M, Stolz S, Manna K, Juan F d, Vergniory M G, Krieger J A, Pei D, Schmitt T, Dudin P, Kim T K, Cacho C, Bradlyn B, Borrmann H, Schmidt M, Widmer R, Strocov V N, Felser C 2020 *Science* **369** 179
- [103] Zeng X Y, Dai Z Y, Xu S, Zhao N N, Wang H, Wang X Y, Lin J F, Gong J, Ma X P, Han K, Wang Y T, Cheng P, Liu K, Xia T L 2022 *Phys. Rev. B* **106** 205120
- [104] He K 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 90
- [105] Wang P Y, Ge J, Li J H, Liu Y Z, Xu Y, Wang J 2021 *The Innovation* **2** 100098
- [106] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539
- [107] Neubauer A, Pfleiderer C, Binz B, Rosch A, Ritz R, Niklowitz P G, Böni P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 186602
- [108] He K 2019 *Physics* **49** 12 (in Chinese) [何珂 2019 物理 **49** 12]
- [109] Ou Y B, Liu C, Zhang L G, Feng Y, Jiang G Y, Zhao D Y, Zang Y Y, Zhang Q H, Gu L, Wang Y H, He K, Ma X C, Xue Q K 2016 *APL Mater.* **4** 086101
- [110] Qi X L, Hughes T L, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [111] Mogi M, Yoshimi R, Tsukazaki A, Yasuda K, Kozuka Y, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2015 *APL Mater.* **107** 182401
- [112] Otrokov M M, Menshchikova T V, Vergniory M G, Rusinov I P, Vyazovskaya A Y, Koroteev Y M, Bihlmayer G, Ernst A, Echenique P M, Arnau A, Chulkov E V 2017 *2D Mater.* **4** 025082
- [113] Gong Y, Guo J W, Li J H, Zhu K J, Liao M H, Liu X Z, Zhang Q H, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C L, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y Y, Yao H, Duan W H, Xu Y, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [114] Tang E, Mei J W, Wen X G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 236802
- [115] Ye L, Kang M G, Liu J W, von Cube F, Wicker C R, Suzuki T, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Bell D C, Fu L, Comin R, Checkelsky J G 2018 *Nature* **555** 638
- [116] Wang Q, Sun S S, Zhang X, Pang F, Lei H C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075135
- [117] Yin J X, Zhang S T, Li H, Jiang K, Chang G Q, Zhang B J, Lian B, Xiang C, Belopolski I, Zheng H, Cochran T A, Xu S Y, Bian G, Liu K, Chang T R, Lin H, Lu Z Y, Wang Z Q, Jia S, Wang W H, Hasan M Z 2018 *Nature* **562** 91
- [118] Hou Z P, Ren W J, Ding B, Xu G Z, Wang Y, Yang B, Zhang Q, Zhang Y, Liu E K, Xu F, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Shen B G, Zhang Z D 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701144
- [119] Wang L L, Jo N H, Kuthanazhi B, Wu Y, McQueeney R J, Kaminski A, Canfield P C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 245147
- [120] Ma J Z, Nie S M, Yi C J, Jandke J, Shang T, Yao M Y, Naamneh M, Yan L Q, Sun Y, Chikina A, Strocov V N, Medarde M, Song M, Xiong Y M, Xu G, Wulfskel W, Mesot J, Reticcioli M, Franchini C, Mudry C, Müller M, Shi Y G, Qian T, Ding H, Shi M 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw4718
- [121] Soh J R, de Juan F, Vergniory M G, Schröter N B M, Rahn M C, Yan D Y, Jiang J, Bristow M, Reiss P, Blandy J N, Guo Y F, Shi Y G, Kim T K, McCollam A, Simon S H, Chen Y, Coldea A I, Boothroyd A T 2019 *Phys. Rev. B* **100** 201102
- [122] Rahn M C, Soh J R, Francoual S, Veiga L S I, Stremper J, Mardegan J, Yan D Y, Guo Y F, Shi Y G, Boothroyd A T 2018 *Phys. Rev. B* **97** 214422
- [123] Xu G, Weng H M, Wang Z J, Dai X, Fang Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 186806
- [124] Guan T, Lin C J, Yang C L, Shi Y G, Ren C, Li Y Q 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087002
- [125] Yang S, Li Z L, Lin C J, Yi C J, Shi Y G, Culcer D, Li Y Q 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 096601
- [126] Sun J P, Jiao Y Y, Yi C J, Dissanayake S E, Matsuda M, Uwatoko Y, Shi Y G, Li Y Q, Fang Z, Cheng J G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 047201
- [127] Morali N, Batabyal R, Nag P K, Liu E K, Xu Q N, Sun Y, Yan B H, Felser C, Avraham N, Beidenkopf H 2019 *Science* **365** 1286
- [128] Liu D F, Liang A J, Liu E K, Xu Q N, Li Y W, Chen C, Pei D, Shi W J, Mo S K, Dudin P, Kim T, Cacho C, Li G, Sun Y, Yang L X, Liu Z K, Parkin S S P, Felser C, Chen Y L 2019 *Science* **365** 1282
- [129] Guin S N, Vir P, Zhang Y, Kumar N, Watzman S J, Fu C, Liu E, Manna K, Schnelle W, Gooth J, Shekhar C, Sun Y, Felser C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806622
- [130] Liu E K, Sun Y, Kumar N, Muechler L, Sun A L, Jiao L, Yang S Y, Liu D F, Liang A J, Xu Q N, Kroder J, Stüß, Borrmann H, Shekhar C, Wang Z S, Xi C Y, Wang W H, Schnelle W, Wirth S, Chen Y L, Goennenwein S T B, Felser C 2018 *Nat. Phys.* **14** 1125
- [131] Wang Q, Xu Y F, Lou R, Liu Z H, Li M, Huang Y B, Shen D W, Weng H M, Wang S C, Lei H C 2018 *Nat. Commun.* **9** 3681
- [132] Nagpal V, Patnaik S 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 405602
- [133] Nakatsuji S, Kiyohara N, Higo T 2015 *Nature* **527** 212
- [134] Nayak A K, Fischer J E, Sun Y, Yan B, Karel J, Komarek A C, Shekhar C, Kumar N, Schnelle W, Kübler J, Felser C, Parkin S S P 2020 *Sci. Adv.* **2** e1501870
- [135] Chen T S, Tomita T, Minami S, Fu M X, Koretsune T, Kitatani M, Muhammad I, Nishio-Hamane D, Ishii R, Ishii F, Arita R, Nakatsuji S 2021 *Nat. Commun.* **12** 572
- [136] Suzuki M T, Koretsune T, Ochi M, Arita R 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094406
- [137] Suzuki T, Chisnell R, Devarakonda A, Liu Y T, Feng W, Xiao D, Lynn J W, Checkelsky J G 2016 *Nat. Phys.* **12** 1119
- [138] Schindler C, Galeski S, Schnelle W, Wawrzyńczak R, Abdel-Haq W, Guin S N, Kroder J, Kumar N, Fu C G, Borrmann H, Shekhar C, Felser C, Meng T, Grushin A G, Zhang Y, Sun Y, Gooth J 2020 *Phys. Rev. B* **101** 125119

- [139] Jie W Q 2010 *Principle and Technology of Crystal Growth* (Beijing: Science Press) pp21–739 (in Chinses) (in Chinese) [介万奇 2010 晶体生长原理与技术 (北京: 科学出版社) 第21—739页]
- [140] Zhang K C, Zhang L H 1997 *Science and Technology of Crystal Growth* (Beijing: Science Press) pp336–520 (in Chinses) (in Chinese) [张克从, 张乐滢 1997 晶体生长科学与技术 (北京: 科学出版社) 第336—520页]
- [141] Paorici C, Attolini G 2004 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **48** 2
- [142] Yi C J, Wang L, Feng Z L, Yang M, Yan D Y, Wang C X, Shi Y G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 128102 (in Chinese) [伊长江, 王乐, 冯子力, 杨萌, 闫大禹, 王翠香, 石友国 2018 物理学报 **67** 128102]
- [143] Villars P, Okamoto H 2012 *Ba-Ga Binary Phase Diagram 0–100 at.% Ga: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0108037
- [144] Gibson Q D, Schoop L M, Muechler L, Xie L S, Hirschberger M, Ong N P, Car R, Cava R J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205128
- [145] Xu S, Bao C H, Guo P J, Wang Y Y, Yu Q H, Sun L L, Su Y, Liu K, Lu Z Y, Zhou S Y, Xia T L 2020 *Nat. Commun.* **11** 2370
- [146] Nakamura A, Uejo T, Harima H, Araki S, Kobayashi T C, Nakashima M, Amako Y, Hedo M, Nakama T, ōnuki Y 2016 *J. Alloys Compd.* **654** 290
- [147] Wang H, Xu S, Lu X Q, Dai Z Y, Wang Y Y, Wang X Y, Zeng X Y, Lin J F, Liu K, Lu Z Y, Xia T L 2021 *Phys. Rev. B* **104** 205119
- [148] Villars P, Okamoto H 2012 *Bi-Pt Binary Phase Diagram 0–100 at.% Pt: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0979935
- [149] Gao W S, Hao N N, Zheng F W, Ning W, Wu M, Zhu X D, Zheng G L, Zhang J L, Lu J W, Zhang H W, Xi C Y, Yang J Y, Du H F, Zhang P, Zhang Y H, Tian M L 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 256601
- [150] Gao W S, Zhu X D, Zheng F W, Wu M, Zhang J L, Xi C Y, Zhang P, Zhang Y H, Hao N, Ning W, Tian M L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3249
- [151] Thirupathaiah S, Kushnirenko Y, Haubold E, Fedorov A V, Rienks E D L, Kim T K, Yaresko A N, Blum C G F, Aswartham S, Büchner B, Borisenko S V 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035133
- [152] Xu C Q, Xing X Z, Xu X, Li B, Chen B, Che L Q, Lu X, Dai J, Shi Z X 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165119
- [153] Wang Y J, Zhang J L, Zhu W K, Zou Y M, Xi C Y, Ma L, Han T, Yang J, Wang J R, Xu J M, Zhang L, Pi L, Zhang C J, Zhang Y H 2016 *Sci. Rep.* **6** 31554
- [154] Fei F C, Bo X Y, Wang R, Wu B, Jiang J, Fu D Z, Gao M, Zheng H, Chen Y L, Wang X F, Bu H J, Song F Q, Wan X G, Wang B G, Wang G H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 041201
- [155] Das S, Amit, Sirohi A, Yadav L, Gayen S, Singh Y, Sheet G 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014523
- [156] Villars P, Okamoto H 2012 *Pd-Te Binary Phase Diagram 0–100% at Te: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0901894
- [157] Zheng W, Schönemann R, Aryal N, Zhou Q, Rhodes D, Chiu Y C, Chen K W, Kampert E, Förster T, Martin T J, McCandless G T, Chan J Y, Manousakis E, Balicas L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235154
- [158] Koohpayeh S M, Fort D, Abell J S 2008 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **54** 121
- [159] Dhanaraj G, Byrappa K, Prasad V, Dudley M 2010 *Springer Handbook of Crystal Growth* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) pp194–197
- [160] Yu H 2021 *Ph.D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University of Technology) (in Chinese) [于昊 2021 博士学位论文 (天津: 天津理工大学)]
- [161] Li G Y, Li X D, Wang H, Liu L 2009 *Solid. State Sci.* **11** 2167
- [162] Tan L K, Liu B, Teng J H, Guo S, Low H Y, Loh K P 2014 *Nanoscale* **6** 10584
- [163] Shi M L, Chen L, Zhang T, Xu J, Zhu H, Sun Q, Zhang D W 2017 *Small* **13** 1603157
- [164] Villars P, Okamoto H 2012 *As-Cd Binary Phase Diagram 0–100 at.% Cd: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0905914
- [165] Xiang Z J, Zhao D, Jin Z, Shang C, Ma L K, Ye G J, Lei B, Wu T, Xia Z C, Chen X H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 226401
- [166] Hruby A, Petrová J 1971 *Czech. J Phys.* **21** 890
- [167] Lovett D R 1972 *J. Mater. Sci.* **7** 388
- [168] Rambo A, Aubin M J 1979 *Can. J. Phys.* **57** 2093
- [169] Kloc K, Żdanowicz W 1984 *J. Cryst. Growth* **66** 451
- [170] Wang K F, Graf D, Li L J, Wang L, Petrovic C 2014 *Sci. Rep.* **4** 7328
- [171] Wang Y Y, Yu Q H, Guo P J, Liu K, Xia T L 2016 *Phys. Rev. B* **94** 041103
- [172] Tafti F F, Gibson Q D, Kushwaha S K, Haldolaarachchige N, Cava R J 2016 *Nat. Phys.* **12** 272
- [173] Guo P J, Yang H C, Liu K, Lu Z Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 081112
- [174] Yu Q H, Wang Y Y, Lou R, Guo P J, Xu S, Liu K, Wang S C, Xia T L 2017 *EPL* **119** 17002
- [175] Wang Y Y, Zhang H Y, Lu X Q, Sun L L, Xu S, Lu Z Y, Liu K, Zhou S Y, Xia T L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085137
- [176] Wang Y Y, Sun L L, Xu S, Su Y, Xia T L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 045137
- [177] Villars P, Okamoto H 2012 *Co-Te Binary Phase Diagram 0–100 at.% Te: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0905301
- [178] Villars P, Okamoto H 2012 *Si-Te Binary Phase Diagram 0–100 at.% Te: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0905195
- [179] Villars P, Okamoto H 2012 *Co-Sb Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sb: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0904080
- [180] Villars P, Okamoto H 2012 *Sb-Si Binary Phase Diagram 0–100 at.% Si: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0108181
- [181] Villars P, Okamoto H 2012 *Co-Sn Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sn: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0906080
- [182] Villars P, Okamoto H 2012 *Si-Sn Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sn: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials* (online database) (Heidelberg: Springer) 0902102
- [183] Villars P, Okamoto H 2012 *Bi-Rh Binary Phase Diagram*

- 0–100 at.% Rh: PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0902804
- [184] Villars P, Okamoto H 2012 *Bi-Sn Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sn: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0904032
- [185] Villars P, Okamoto H 2012 *Bi-Ga Binary Phase Diagram 0–100 at.% Ga: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0903445
- [186] Villars P, Okamoto H 2012 *Bi-Pd Binary Phase Diagram 0–100 at.% Pd: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0906135
- [187] Borisenko S, Evtushinsky D, Gibson Q, Yaresko A, Koepernik K, Kim T, Ali M, Van D B J, Hoesch M, Fedorov A, Haubold E, Kushnirenko Y, Soldatov I, Schäfer R, Cava R J 2019 *Nat. Commun.* **10** 3424
- [188] Lee G, Farhan M A, Kim J S, Shim J H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 245104
- [189] Klemenz S, Lei S M, Schoop L M 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 185
- [190] Wang Y Y, Xu S, Sun L L, Xia T L 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 021201
- [191] Kealhofer R, Jang S, Griffin S M, John C, Benavides K A, Doyle S, Helm T, Moll P J W, Neaton J B, Chan J Y, Denlinger J D, Analytis J G 2018 *Phys. Rev. B* **97** 045109
- [192] Yi C J, Yang S, Yang M, Wang L, Matsushita Y, Miao S S, Jiao Y Y, Cheng J G, Li Y Q, Yamaura K, Shi Y G, Luo J L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205103
- [193] Nie S M, Sun Y, Prinz F B, Wang Z J, Weng H M, Fang Z, Dai X 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 076403
- [194] Gao S Y, Xu S, Li H, Yi C J, Nie S M, Rao Z C, Wang H, Hu Q X, Chen X Z, Fan W H, Huang J R, Huang Y B, Pryds N, Shi M, Wang Z J, Shi Y G, Xia T L, Qian T, Ding H 2021 *Phys. Rev. X* **11** 021016
- [195] Liu W L, Zhang X, Nie S M, Liu Z T, Sun X Y, Wang H Y, Ding J Y, Sun L, Huang Z, Su H, Yang Y C, Jiang Z C, Lu X L, Liu X L, Liu J S, Liu Z H, Zhang S L, Weng H M, Guo Y F, Wang Z J, Shen D W, Liu Z 2021 arXiv: 2103.04658 [cond-mat.mtrl-sci]
- [196] Shen J L, Gao J C, Yi C J, Zeng Q Q, Zhang S, Yang J Y, Zhang X D, Wang B B, Cong J Z, Shi Y G, Xu X H, Wang Z J, Liu E K 2021 arXiv: 2106.02904 [cond-mat.mtrl-sci]
- [197] Yuan J, Shi X B, Su H, Zhang X, Wang X, Yu N, Zou Z Q, Zhao W W, Liu J P, Guo Y F 2022 *Phys. Rev. B* **106** 054411
- [198] Zhang X H, Yu L Q, von Molnár S, Fisk Z, Xiong P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 106602
- [199] Fisk Z, Johnston D C, Cornut B, von Molnár S, Oseroff S, Calvo R 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 1911
- [200] Villars P, Okamoto H 2012 *Al-Eu Binary Phase Diagram 0–100 at.% Eu: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0900088
- [201] Villars P, Okamoto H 2012 *Al-B Binary Phase Diagram 0–100 at.% B: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0903931
- [202] Li L 2020 *Physics* **49** 7 (in Chinese) [李璐 2020 物理 **49** 7]
- [203] Villars P, Okamoto H 2012 *Al-Sm Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sm: Datasheet from PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database) (Heidelberg: Springer) 0102024
- [204] Corps J, Vaqueiro P, Aziz A, Grau-Crespo R, Kockelmann W, Jumas J C, Powell A V 2015 *Chem. Mater.* **27** 3946
- [205] Kassem M A, Tabata Y, Waki T, Nakamura H 2015 *J. Cryst. Growth* **426** 208
- [206] Sims C 2021 *Condens. Matter* **6** 18
- [207] Saadi A, Omari L el H, Boudali A 2020 *Eur. Phys. J. B* **93** 180
- [208] McGuire M A, Zhang Q, Miao H, Luo W, Yoon M, Liu Y, Yilmaz T, Vescovo E 2021 *Chem. Mater.* **33** 9741
- [209] Villars P, Okamoto H 2012 *Fe-Sn Binary Phase Diagram 0–100 at.% Sn: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database) (Heidelberg: Springer) 0104128
- [210] Shi M Z, Lei B, Zhu C S, Ma D H, Cui J H, Sun Z L, Ying J J, Chen X H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 155144
- [211] Vidal R C, Zeugner A, Facio J I, Ray R, Haghighi M H, Wolter A U B, Bohorquez L T C, Cagliaris F, Moser S, Figgemeier T, Peixoto T R F, Vasili H B, Valvidares M, Jung S, Cacho C, Alfonso A, Mehlatat K, Kataev V, Hess C, Richter M, Büchner B, Brink J v d, Ruck M, Reinert F, Bentmann H, Isaeva A 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041065
- [212] Yan J Q, Liu Y H, Parker D, Wu Y, Aczel A A, Matsuda M, McGuire M A, Sales B C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 054202
- [213] Hu C W, Gordon K N, Liu P F, Liu J Y, Zhou X Q, Hao P P, Narayan D, Emmanouilidou E, Sun H Y, Liu Y T, Brawer H, Ramirez A P, Ding L, Cao H B, Liu Q H, Dessau D, Ni N 2020 *Nat. Commun.* **11** 97
- [214] Tan A, Labracherie V, Kunchur N, Wolter A U.B, Cornejo J, Dufouleur J, Büchner B, Isaeva A, Giraud R 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 197201
- [215] Li H, Gao S Y, Duan S F, Xu Y F, Zhu K J, Tian S J, Gao J C, Fan W H, Rao Z C, Huang J R, Li J J, Yan D Y, Liu Z T, Liu W L, Huang Y B, Li Y L, Liu Y, Zhang G B, Zhang P, Kondo T, Shin S, Lei H C, Shi Y G, Zhang W T, Weng H M, Qian T, Ding H 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041039
- [216] Jo N H, Wang L L, Slager R J, Yan J Q, Wu Y, Lee K, Schunk B, Vishwanath A, Kaminski A 2019 *Phys. Rev. B* **102** 045130
- [217] Hu Y, Xu L X, Shi M Z, Luo A Y, Peng S T, Wang Z Y, Ying J J, Wu T, Liu Z K, Zhang C F, Chen Y L, Xu G, Chen X H, He J F 2020 *Phys. Rev. B* **101** 161113
- [218] Klimovskikh I I, Otrokov M M, Estyumin D, Ereemeev S V, Filnov S O, Koroleva A, Shevchenko E, Voroshnin V, Rybkin A G, Rusinov I P, Blanco R M, Hoffmann M, Aliev Z S, Babanly M B, Amiraslanov I R, Abdullayev N A, Zverev V N, Kimura A, Tereshchenko O E, Kokh K A, Petaccia L, Di S G, Ernst A, Echenique P M, Mamedov N T, Shikin A M, Chulkov E V 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 54
- [219] Tian S J, Gao S Y, Nie S M, Qian Y T, Gong C S, Fu Y, Li H, Fan W H, Zhang P, Kondo T, Shin S, Adell J, Fedderwitz H, Ding H, Wang Z J, Qian T, Lei H C 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035144
- [220] Hu C W, Ding L, Gordon K N, Ghosh B, Tien H J, Li H X, Linn A G, Lien S W, Huang C Y, Mackey S, Liu J Y, Reddy P V S, Singh B, Agarwal A, Bansil A, Song M, Li D S, Xu S Y, Lin H, Cao H B, Chang T R, Dessau D, Ni N 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba4275
- [221] Lu R E, Sun H Y, Kumar S, Wang Y, Gu M Q, Zeng M, Hao Y J, Li J Y, Shao J F, Ma X M, Hao Z Y, Zhang K, Mansuer W, Mei J W, Zhao Y, Liu C, Deng K, Huang W,

- Shen B, Shimada K, Schwier E F, Liu C, Liu Q H, Chen C Y 2021 *Phys. Rev. X* **11** 011039
- [222] Zhong H Y, Bao C H, Wang H, Li J H, Yin Z C, Xu Y, Duan W H, Xia T L, Zhou S Y 2021 *Nano Lett.* **21** 6080
- [223] Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, Shevelkov A V, Abdullayev N A, Jahangirli Z A, Orujlu E N, Otrokov M M, Mamedov N T, Babanly M B, Chulkov E V 2019 *J. Alloys Compd.* **789** 443
- [224] Hu C W, Gao A Y, Berggren B S, Li H, Kurlito R, Narayan D, Zeljkovic I, Dessau D, Xu S Y, Ni N 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 124206
- [225] Yan J Q, Huang Z L, Wu W D, May A F 2022 *J. Alloys Compd.* **906** 164327
- [226] Xu Y F, Song Z D, Wang Z J, Weng H M, Dai X 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 256402
- [227] Zhang Y, Deng K, Zhang X, Wang M, Wang Y, Liu C, Mei J W, Kumar S, Schwier E F, Shimada K, Chen C Y, Shen B 2020 *Phys. Rev. B* **101** 205126
- [228] Yi E K, Wang B, Shen H, Shen B 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127502 (in Chinese) [易恩魁, 王彬, 沈韩, 沈冰 2021 物理学报 **70** 127502]
- [229] Villars P, Okamoto H 2012 *Eu-In Binary Phase Diagram 0-100 at.%In: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database) (Heidelberg: Springer) 0901007
- [230] Villars P, Okamoto H 2012 *As-In Binary Phase Diagram 0-100 at.% In: PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database) (Heidelberg: Springer) 0102034
- [231] Wang X W 2007 *M. S. Thesis* (Wuhan: China University of Geosciences) (in Chinese) [王昕炜 2007 硕士学位论文 (武汉: 中国地质大学)]
- [232] Feder T 2007 *Phys. Today* **60** 26

REVIEW

Single crystal growth of topological semimetals and magnetic topological materials*

Wang Huan¹⁾²⁾ He Chun-Juan¹⁾²⁾ Xu Sheng¹⁾²⁾³⁾ Wang Yi-Yan⁴⁾
 Zeng Xiang-Yu¹⁾²⁾ Lin Jun-Fa¹⁾²⁾ Wang Xiao-Yan¹⁾²⁾ Gong Jing¹⁾²⁾
 Ma Xiao-Ping¹⁾²⁾ Han Kun¹⁾²⁾ Wang Yi-Ting¹⁾²⁾ Xia Tian-Long^{1)2)5)†}

1) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

2) (*Beijing Key Laboratory of Opto-electronic Functional Materials & Micro-nano Devices of Beijing, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

3) (*Key Laboratory of Quantum Technology and Device of Zhejiang Province, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

4) (*Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China*)

5) (*Key Laboratory for Neutron Scattering, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

(Received 4 August 2022; revised manuscript received 4 November 2022)

Abstract

Topological materials have attracted much attention due to their novel physical properties. These materials can not only serve as a platform for studying the fundamental physics, but also demonstrate a significant potential application in electronics, and they are studied usually in two ways. One is to constantly explore new experimental phenomena and physical problems in existing topological materials, and the other is to predict and discover new topological material systems and carry out synthesis for further studies. In a word, high-quality crystals are very important for studying quantum oscillations, angle resolved photoemission spectra or scanning tunneling microscopy. In this work, the classifications and developments of topological materials, including topological insulators, topological semimetals, and magnetic topological materials, are introduced. As usually employed growth methods in growing topological materials, flux and vapour transport methods are introduced in detail. Other growth methods, such as Bridgman, float-zone, vapour deposition and molecular beam epitaxy methods, are also briefly mentioned. Then the details about the crystal growth of some typical topological materials, including topological insulators/semimetals, high Chern number chiral topological semimetals and magnetic topological materials, are elaborated. Meanwhile, the identification of crystal quality is also briefly introduced, including the analysis of crystal composition and structure, which are greatly important.

Keywords: topological materials, crystal growth, flux method, vapour transport

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

DOI: 10.7498/aps.72.20221574

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0308602), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074425, 11874422), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 18XNLG14, 19XNLG18), and the Outstanding Innovative Talents Cultivation Funded Programs 2020 of Renmin University of China.

† Corresponding author. E-mail: tlxia@ruc.edu.cn

拓扑半金属及磁性拓扑材料的单晶生长

王欢 何春娟 徐升 王义炎 曾祥雨 林浚发 王小艳 巩静 马小平 韩坤 王乙婷 夏天龙

Single crystal growth of topological semimetals and magnetic topological materials

Wang Huan He Chun-Juan Xu Sheng Wang Yi-Yan Zeng Xiang-Yu Lin Jun-Fa Wang Xiao-Yan
Gong Jing Ma Xiao-Ping Han Kun Wang Yi-Ting Xia Tian-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 038103 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221574

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221574>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拓扑半金属材料的单晶生长研究进展

Research progress of single crystal growth for topological semimetals

物理学报. 2018, 67(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180796>

三元钼基碲化物的单晶生长和电输运性质

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides

物理学报. 2022, 71(22): 227401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221034>

拓扑材料中的超导

Superconductivity in topological materials

物理学报. 2020, 69(2): 020301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191627>

拓扑节线与节面金属的研究进展

Progress on topological nodal line and nodal surface

物理学报. 2019, 68(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191538>

Ti:MgAl₂O₄激光晶体的提拉法生长及性能表征

Growth and characterization of Ti:MgAl₂O₄ laser crystal by Czochralski method

物理学报. 2020, 69(1): 014210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191150>

直拉硅单晶生长过程中工艺参数对相变界面形态的影响

Effects of process parameters on melt-crystal interface in Czochralski silicon crystal growth

物理学报. 2018, 67(21): 218701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180305>