

轻元素交替磁性材料中极强的自旋轨道耦合效应

Shuai Qu^{1,3}, Zhen-Feng Ouyang^{1,3}, Ze-Feng Gao^{1,2,3}, Hao Sun²,
Kai Liu^{1,3}, Peng-Jie Guo^{1,3*}, Zhong-Yi Lu^{1,3*}

¹ School of Physics and Beijing Key Laboratory of Opto-electronic Functional Materials & Micro-nano Devices. Renmin University of China, Beijing, 100872, China.

² Gaoling School of Artificial Intelligence, Renmin University of China, Beijing, China.

³ Key Laboratory of Quantum State Construction and Manipulation (Ministry of Education), Renmin University of China, Beijing, 100872, China.

*Corresponding author(s). E-mail(s): guopengjie@ruc.edu.cn;
zlu@ruc.edu.cn;

摘要

自旋轨道耦合是实现凝聚态物理中许多新奇物理效应的关键。交替磁性材料具有实空间反铁磁性和倒易空间铁磁性的二重性。目前尚未探索在轻元素交替磁性材料中实现强自旋轨道耦合效应的可能性。在这项工作中，基于对称性分析、从头算电子结构计算和动态平均场理论，我们证明了轻元素交替磁性材料 NiF_3 和 FeCO_3 中存在强自旋轨道耦合效应，并提出了一种实现这种有效自旋轨道耦合的机制。该机制揭示了晶体对称性、电子占据、电负性、电子关联和本征自旋轨道耦合的协同作用。我们的工作提供了一种寻找具有有效强自旋轨道耦合的轻元素交替磁性材料的方法。

1 介绍

自旋轨道耦合 (SOC) 在真实材料中普遍存在，并且对于凝聚态物理中出现的许多新型物理现象至关重要，包括拓扑物理学 [1–3]，异常霍尔效应 [4]，自旋霍尔

效应 [5, 6]，磁晶各向异性 [7] 等等。例如，量子异常霍尔 (QAH) 绝缘体的特点是非零陈数 [8]。陈数是从布里渊区 (BZ) 占据态的贝里曲率积分导出的。对于共线铁磁和反铁磁系统，在没有自旋轨道耦合的情况下，由于自旋对称性 $\{C_2^\perp T \parallel T\}$ ，布里渊区内占据态的贝里曲率积分必须为零。这里， C_2^\perp 和 T 分别表示与自旋方向垂直的 180 度旋转和时间反演操作。因此，当包含 [9, 10] 自旋轨道耦合时，量子 anomalous 哈尔效应只能在共线磁性系统中实现。另一方面，强自旋轨道耦合可能会打开一个较大的非平凡带隙，在高温下实现量子异常哈尔效应非常重要。一般来说，重元素化合物存在较强的自旋轨道耦合。不幸的是，重元素化合物的化学键比轻元素化合物弱，这导致了重元素化合物中的缺陷更多。因此，在重元素化合物中实现奇异功能的稳定性相对较弱。

一个有趣的问题是，是否可以在轻元素化合物中实现强烈的自旋轨道耦合效应。在 2008 年，Liu 等人提出了参磁性 Sr_2RhO_4 [11] 中的相关增强自旋轨道效应。非常近期，Li 等人证明了自旋轨道耦合可以在轻元素铁磁材料中得到增强，这源于晶体对称性、电子占据、电子关联和内在自旋轨道耦合 [12] 的协同作用。这为设计具有强烈有效自旋轨道耦合的轻元素材料提供了新方向。

非常近期，交替磁性被提出作为一种新的磁相，它具有实空间反铁磁性和倒易空间铁磁性的二重性，与铁磁性和传统的共线反铁磁性不同 [13, 14]。此外，交替磁性材料具有一系列广泛的电子特性，包括金属、半金属、半导体和绝缘体 [14, 15]。不同于具有 s -波自旋极化的铁磁性材料，交替磁性材料具有依赖于 \mathbf{k} 的自旋极化，这导致了许多奇特的物理效应 [13, 14, 16–23]。在自旋轨道耦合下，类似于铁磁性材料的情况，时间反演对称破缺的宏观现象也可以在交替磁性材料中实现 [10, 24–26]。然而，基于自旋群理论 [27–30] 提出的交替磁性，预测的交替磁性材料包含许多轻元素化合物 [14, 15, 28]。因此，提出一种增强具有交替磁性的轻元素化合物中自旋轨道耦合的机制，并预测相应具有强自旋轨道耦合效应的化合物是非常重要的。

在这项工作中，基于对称性分析，我们利用基于密度泛函理论 (DFT) 加上动力学平均场理论 (DMFT) 的第一性原理电子结构计算预测轻元素化合物 NiF_3 和 $FeCO_3$ 是具有极强自旋轨道耦合效应的 i 波交替磁材料。然后，我们进一步提出了一种增强轻元素交替磁材料中自旋轨道耦合效应的机制，揭示了晶体对称性、电子占据情况、电负性、电子关联和固有自旋轨道耦合之间的协同作用。我们还解释了在交替磁材料 VF_3 、 CrF_3 、 FeF_3 和 CoF_3 中自旋轨道耦合效应较弱的原因。

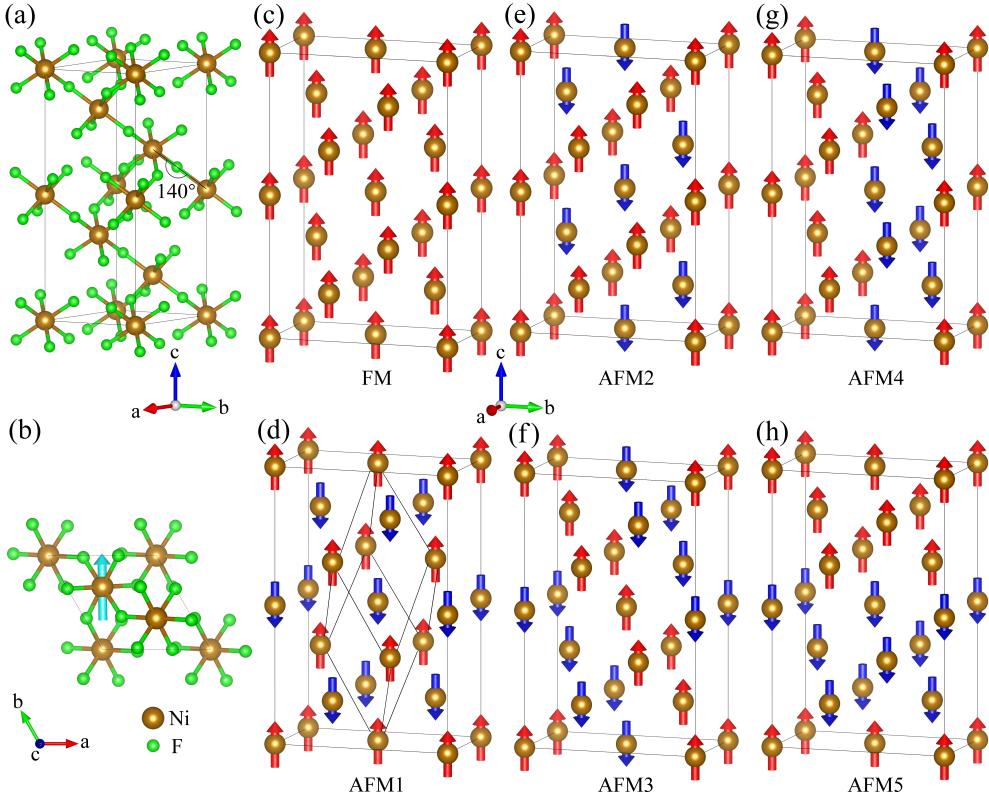


图 1 晶体结构和 NiF_3 的六个共线磁性结构。(a) 和 (b) 分别是晶体结构的侧面图和顶视图。天青色箭头表示易磁化轴的方向。(c)-(h) 是六个不同的共线磁性结构，包括一种铁磁性和五种不同的共线反铁磁性结构。最近邻 Ni 离子的 $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$ 键角为 140 度。 NiF_3 的原胞如 (d) 所示。红色和蓝色箭头分别表示自旋向上和自旋向下的磁矩。

2 结果

NiF_3 采用菱面体结构，具有非对称的 $\bar{R}\bar{3}c(167)$ 空间群对称性（图 1(a) 和 (b)）。相应的初等对称操作是 C_{3z} , C_2^1t 和 I ，这些产生了点群 D_{3d} 。 t 表示分数平移 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。为了确认 NiF_3 的磁基态，我们考虑了六种不同的磁结构，包括一种铁磁性和五种共线反铁磁性结构，这些在图 1(c)-(h) 中显示。然后我们计算六种磁态在关联相互作用 U 变化时的相对能量。随着关联相互作用 U 的增加， NiF_3 从铁磁状态转变为 AFM1 状态（图 2(a))。AFM1 表现为层内铁磁性和层间反铁磁性（图 1(d))，即文献中所谓的 G 型反铁磁序。在以前的研究中， U 关联相互作用被选为 6.7eV 对于 $\text{Ni } 3d$ 轨道 [31, 32]。因此， NiF_3 的磁基态是 AFM1 状态。

态，这与以前的研究 [15] 一致。另一方面，由于最近邻镍离子的 Ni-F-Ni 键角为 140 度，根据 Goodenough-Kanamori 规则 [33]，最近邻和次近邻镍离子的自旋分别呈反平行和平行排列。这将导致 NiF_3 成为共线反铁磁态 AFM1。因此，理论分析的结果与理论计算的结果一致。

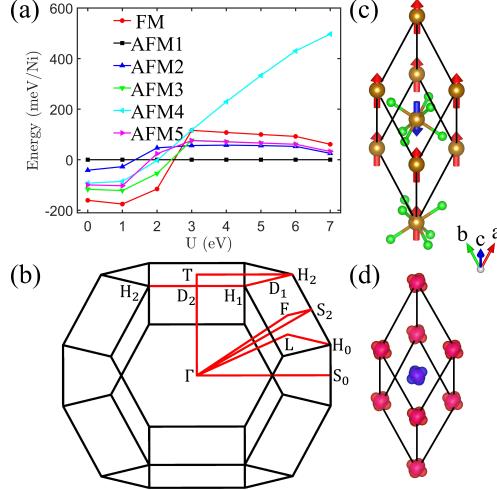


图 2 NiF_3 的磁基态及其相应的性质。(a) 六种不同磁状态在关联相互作用 U 变化下的相对能量。(b) 和 (c) 分别是 NiF_3 的相应布里渊区和磁原始单元胞。高对称线和点在 BZ 中标出。红色和蓝色箭头分别代表自旋向上和自旋向下的磁矩。(d) 各向异性的极化电荷密度。红色和蓝色分别表示自旋向上和自旋向下极化电荷密度。

确实，AFM1 状态非常简单，相应的磁性原胞仅包含两个磁性原子。从图 2(c) 可以看出，两个自旋排列相反的 Ni 原子分别被不同方向的 F-原子八面体包围。因此，两种自旋相反的 Ni 子晶格不能通过分数平移相连。由于有两个 Ni 离子位于空间反演不变点上，这两种自旋相反的 Ni 子晶格也不能通过空间反演对称性相连。然而，两种自旋相反的 Ni 子晶格可以通过 $C_2^1 t$ 对称性相连。因此， NiF_3 是一种交替磁性材料。交替磁性 NiF_3 的 BZ 如图 2(b) 所示，并且高对称线和点都被标记出来。为了更直观地显示交替磁性特征，我们计算了交替磁性 NiF_3 的极化电荷密度。从图 2(d) 可以看出，两种自旋排列相反的 Ni 离子的极化电荷密度具有各向异性，并且它们的方向不同，来源于方向不同的 F-原子八面体。各向异性的极化电荷密度可以导致倒空间中的 k -依赖的自旋极化。此外，根据不同的自旋群对称性， k -依赖的自旋极化可以形成 d -波、 g -波或 i -波磁性 [13]。

没有 SOC，交替磁性 NiF_3 中的非平凡基本自旋对称操作有 $\{E||C_{3z}\}$ 、 $\{C_2^\perp||M_1t\}$ 、 $\{E||I\}$ 。自旋对称性 $\{C_2^\perp||M_1t\}$ 、 $\{T||TM_1t\}$ 和 $\{E||C_{3z}\}$ 使反铁磁 NiF_3

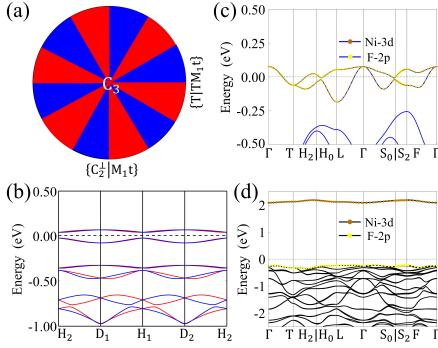


图 3 *i*-波磁性和交替磁性 NiF_3 的电子能带结构示意图。(a) *i*-波磁性的示意图。红色和蓝色部分分别代表自旋向上和向下。(b) 沿高对称方向没有 SOC 的电子能带结构。红线和蓝线分别代表自旋向上和向下的能带。(c) 和 (d) 分别是沿高对称方向没有和有 SOC 的电子能带结构。

成为一种 *i* 波磁性材料, 如图 3(a) 所示。同时, 带的自旋沿 $\text{H}_2 - \text{D}_1$ ($\text{H}_2 - \text{D}_2$) 和 $\text{D}_1 - \text{H}_2$ ($\text{D}_2 - \text{H}_1$) 方向相反, 反映了 *i*-波磁性的特征 (图 3(b))。

为了更好地理解电子性质, 我们也计算了交替磁性 NiF_3 的电子能带结构。没有自旋轨道耦合的情况下, NiF_3 是一种交替磁性金属。由于高对称方向上的自旋简并, 有四条能带穿过费米能级 (图 3(c))。特别是这四条能带在 $-\text{T}$ 轴上是简并的。事实上, 任何位于 $-\text{T}$ 轴上的 k 点都具有非平凡的基本自旋对称性操作 $\{\mathbf{E} \parallel \text{C}_{3z}\}$ 和 $\{\text{C}_2^\perp \parallel \text{M}_1\text{t}\}$ 。而自旋对称性 $\{\mathbf{E} \parallel \text{C}_{3z}\}$ 具有一个一维不可约实表示和两个一维不可约复表示。虽然时间反演对称性被破坏, 交替磁性材料可以具有等效的时间反演变换自旋对称性 $\{\text{C}_2^\perp \text{T} \parallel \text{IT}\}$ 。自旋对称性 $\{\text{C}_2^\perp \text{T} \parallel \text{IT}\}$ 将导致两个一维不可约复表示形成克雷默斯简并。同时, 自旋对称性 $\{\text{C}_2^\perp \parallel \text{M}_1\text{t}\}$ 保护了自旋简并。因此, 在 $-\text{T}$ 轴上存在一个四维和一个二维不可约表示。穿越费米能级的四重简并带由自旋群对称性保护。此外, 轨道权重分析表明, 这四个能带由 Ni 的 $3d$ 轨道和 F 的 p 轨道共同贡献 (图 3(c))。众所周知, F 原子在所有化学元素中具有最强的电负性, 但是 F 的 $2p$ 轨道并未完全获得 Ni 的 $3d$ 轨道电子, 这非常有趣。

在我们的计算中, NiF_3 的价电子数为 74, 这使得四重带只有一半被填充。这就是为什么 F 的 p 轨道不能完全获得 Ni 的 d 轨道电子的原因。当包括自旋轨道耦合时, 自旋群对称性会降解为磁群对称性。对称性的降低会导致四重带分裂成四个非简并带。由于 F 原子具有最强的电负性, F 的 $2p$ 轨道将完全获得 Ni 的 $3d$ 轨道电子。这将导致反铁磁 NiF_3 从金属相转变为绝缘相。为了证明我们的理论分析, 我们计算了带有自旋轨道耦合的反铁磁 NiF_3 的电子带结构。正如我们的理论分析所示, F 的 $2p$ 轨道确实完全获得了 Ni 的 $3d$ 轨道电子, 并且反磁性 NiF_3 转变为带隙为 2.31eV 的绝缘体 (图 3(d))。一般来说, Ni 的自旋轨道耦合强度约为

10meV 的数量级，因此反磁性 NiF_3 的有效自旋轨道耦合强度比 Ni 高出两个数量级。因此，交替磁性 NiF_3 的 SOC 效果非常强。

为了考察关联相互作用的影响，我们还计算了在关联相互作用 $U = 3, 5, 7\text{eV}$ 下的反铁磁 NiF_3 的电子能带结构，如图 4(a)、(b) 和 (c) 所示。从图 4(a)、(b) 和 (c) 可以看出，在没有自旋轨道耦合的情况下，关联相互作用对费米面附近的能带结构影响较小，这是由于自旋对称性和电子占据 74 的限制所致。当包含自旋轨道耦合时，反铁磁 NiF_3 在不同的关联相互作用 U 下从金属相转变为绝缘相。此外，交替磁性 NiF_3 的带隙随关联相互作用 U 增加而线性增加（图 4(d)）。因此，关联相互作用可以显著增强由自旋轨道耦合打开的交替磁性材料的带隙。为了使我们的结果更加可靠，我们还分别使用混合泛函和 DFT+DMFT（不考虑自旋轨道耦合）进一步完成了计算。所有这些计算都与 GGA+U 的计算结果一致，这些结果在补充材料 (SM) 中展示。

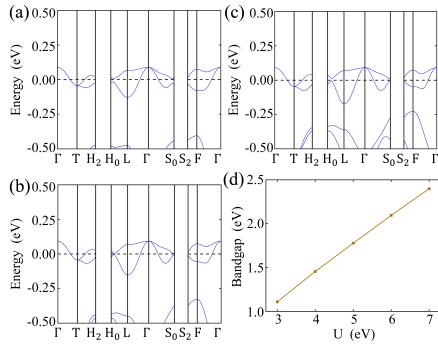


图 4 NiF_3 的反磁性电子性质在不同关联相互作用 U 下的表现。(a), (b) 和 (c) 分别是在没有自旋轨道耦合下，关联相互作用 $U = 3, 5, 7\text{eV}$ 沿高对称方向的电子带结构。(d) 在自旋轨道耦合下的带隙作为关联相互作用 U 的函数。

3 讨论

我们现在很好地理解了反磁性材料 NiF_3 中极强自旋轨道耦合效应的原因。一个自然的问题是这种强烈的自旋轨道耦合效应是否可以在其他反磁性材料中实现。根据上述分析，我们提出了在轻元素反磁性材料中实现如此有效强烈自旋轨道耦合的四个条件：第一，反磁性材料的自旋群具有高维（大于四维）不可约表示（晶体对称性群见补充材料 [34]）；第二，在费米能级交叉的带有高维度表示的能带由价电子半填充；第三，非金属元素具有强烈的电负性；第四，反磁性材料具有强电子关联。为了验证这四个条件，我们进一步计算了四种 i 波交替磁性材料

(VF_3 、 CrF_3 、 FeF_3 、 CoF_3 和 FeCO_3) 的电子能带结构，这些材料具有与 NiF_3 [15] 相同的晶体结构和磁性结构。我们的计算表明，这四种材料 (VF_3 、 CrF_3 、 FeF_3 和 CoF_3) 不满足第二个条件，而 FeCO_3 满足所有四个条件。因此，这四种材料的自旋轨道耦合效应较弱（图 A2），但 FeCO_3 的自旋轨道耦合效应极其强烈（图 A3）。另一方面，由于高维不可约表示可以通过自旋空间群在二维反铁磁系统中得到保护，所提出的机制也适用于二维轻元素反铁磁材料，这可能有利于在高温下实现量子反常霍尔效应 [10]。

我们提出的在交替磁性材料中增强自旋轨道耦合效应的机制与铁磁性材料中的不同 [12]。首先，对称群的高维表示在铁磁性中为 2 或 3 维，而在交替磁性中则为 4 或 6 维，因此它们的对称性要求完全不同。其次，在铁磁性中具有高维表示的能带来自 d 轨道，而在交替磁性中具有高维表示的能带可能来自 p 轨道和 d 轨道的组合。第三，在铁磁材料中自旋轨道耦合效应的增强源于关联相互作用，但在交替磁性材料中则源自关联相互作用以及非金属元素的电负性。由于有一个额外的自由度来增强自旋轨道耦合效应，可以在交替磁性材料中实现更强的自旋轨道耦合效应。此外，如果非金属元素的电负性较弱，在包含自旋轨道耦合时，交替磁性材料可能会实现不同的拓扑相。另一方面，在交替磁性材料中增强自旋轨道耦合效应的机制也可以推广到常规反铁磁性材料。由于时间反演对称性的等价性，具有常规反铁磁性的更多自旋群具有高维不可约表示。此外，常规反铁磁性材料比交替磁性材料更加丰富，因此具有强自旋轨道耦合效应的常规轻元素反铁磁性材料仍有待发现。

在实验中，最近的一项实验表明 NiF_3 是一种半导体 [35]，这与我们的计算结果一致。这提供了强有力的证据证明 NiF_3 具有强烈的自旋轨道耦合效应。不同于 NiF_3 ， FeCO_3 不仅已经通过实验 [36] 合成，而且其磁结构也通过中子散射实验 [37] 得到确认。因此， FeCO_3 必须具有强烈的自旋轨道耦合效应，这可以通过 APPES 实验和第一性原理电子结构计算来证实。最后， NiF_3 的金属相是不稳定的，詹纳斯-泰勒效应和自旋轨道耦合效都可以将 NiF_3 转化为稳定绝缘体相。我们的计算表明，自旋轨道耦合效应对 NiF_3 的电子性质起主导作用，而不是詹纳斯-泰勒效应（详细的计算和分析见补充材料 [34]）。

4 结论

基于对称性分析和从头算电子结构计算，我们证明了在交替磁材料 NiF_3 和 FeCO_3 中存在极强的自旋轨道耦合效应。然后，我们提出了一种增强交替磁材料中自旋轨道耦合效应的机制。该机制揭示了晶体对称性、电子占据、电负性、电子

关联和内在自旋轨道耦合之间的协同作用。这一机制不仅能够解释在交替磁 NiF_3 中强烈的自旋轨道耦合效应，还能解释在交替磁 VF_3 、 CrF_3 、 FeF_3 和 CoF_3 中较弱的自旋轨道耦合。此外，增强自旋轨道耦合效应的机制也可以推广到二维交替磁材料中，有利于在高温下实现量子反常霍尔效应。

5 方法

从头算电子结构计算在密度泛函理论 (DFT) [38, 39] 框架内进行，使用了维也纳从头算模拟包 (VASP) [40–42] 和 Quantum ESPRESSO[43]。采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 类型的广义梯度近似 (GGA) [44] 和 Strongly Constrained and Appropriately Normed (SCAN) 类型的 meta-GGA[45] 作为交换-相关泛函。投影增强波 (PAW) 方法 [46, 47] 用于描述价电子与原子核之间的相互作用。平面波基组的动能截断设置为 600eV。总能量收敛和原子力容差分别设定为 10^{-6} eV 和 10^{-4} eV/Å。为了描述费米-狄拉克分布函数，采用了宽度为 0.05eV 的高斯模糊。 $16 \times 16 \times 16$ 和 $8 \times 8 \times 4$ 的 Monkhorst-Packk 网格分别用于单元晶胞和超晶胞的布里渊区采样。为了考虑 Ni 3d 轨道的相关效应，我们使用了 Liechtenstein 等人 [48] 引入的旋转不变方法以及 Dudarev 等人的简化旋转不变版本 [49] 进行了 GGA+U[50] 计算。镍的 3d 轨道的经验哈伯参数 U 根据之前的研究所确定为 6.7eV，[31, 32, 51]。

Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 功能 [52] 在 Quantum ESPRESSO 中显著提高了无自旋轨道耦合的反铁磁材料 NiF_3 的电子能带结构计算的准确性，通过整合局部和非局域交换相关贡献。Gygi-Baldereschi 方法用于处理 Fock 算符在小取样向量处库仑势的发散。

通过不含自旋轨道耦合的 DFT+DMFT (动力学平均场理论) 计算，在温度 $T = 200\text{K}$ 下获得了反铁磁 NiF_3 的动量分辨光谱函数，该计算基于 EDMFTF 软件包 [53] 中的杂化展开连续时间量子杂质求解器 [54]。并采用了 Haule[55] 发展的“精确”双计数方案。通过最大熵分析继续获得了实频自能函数。然后将其用于计算动量分辨光谱函数。并且使用了库仑排斥的密度-密度形式。考虑了 Ni 的 3d 轨道是相关的。

6 数据可用性

数据可应合理请求从相应作者（郭鹏杰和陆忠义）处获得。我们使用了密度泛函理论代码 VASP 和 EDMFTF，它们分别可以在 <http://www.vasp.at> 和 <http://hauleweb.rutgers.edu/> 获取和购买。

References

- [1] Hasan, M.Z., Kane, C.L.: Colloquium: Topological insulators. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045–3067 (2010) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
- [2] Qi, X.-L., Zhang, S.-C.: Topological insulators and superconductors. Rev. Mod. Phys. **83**, 1057–1110 (2011) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>
- [3] Bansil, A., Lin, H., Das, T.: Colloquium: Topological band theory. Rev. Mod. Phys. **88**, 021004 (2016) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.021004>
- [4] Nagaosa, N., Sinova, J., Onoda, S., MacDonald, A.H., Ong, N.P.: Anomalous hall effect. Rev. Mod. Phys. **82**, 1539–1592 (2010) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1539>
- [5] Sinova, J., Valenzuela, S.O., Wunderlich, J., Back, C.H., Jungwirth, T.: Spin hall effects. Rev. Mod. Phys. **87**, 1213–1260 (2015) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.1213>
- [6] Hirsch, J.E.: Spin hall effect. Phys. Rev. Lett. **83**, 1834–1837 (1999) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1834>
- [7] Cinal, M., Edwards, D.M., Mathon, J.: Magnetocrystalline anisotropy in ferromagnetic films. Phys. Rev. B **50**, 3754–3760 (1994) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.3754>
- [8] Haldane, F.D.M.: Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". Phys. Rev. Lett. **61**, 2015–2018 (1988) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2015>

- [9] Chang, C.-Z., Liu, C.-X., MacDonald, A.H.: Colloquium: Quantum anomalous hall effect. Rev. Mod. Phys. **95**, 011002 (2023) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.95.011002>
- [10] Guo, P.-J., Liu, Z.-X., Lu, Z.-Y.: Quantum anomalous hall effect in collinear antiferromagnetism. npj Comput. Mater. **9**(1), 70 (2023) <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01025-4>
- [11] Liu, G.-Q., Antonov, V.N., Jepsen, O., Andersen, O.K.: Coulomb-enhanced spin-orbit splitting: The missing piece in the Sr₂RhO₄ puzzle. Phys. Rev. Lett. **101**, 026408 (2008) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026408>
- [12] Li, J.-Y., Yao, Q.-S., Wu, L., Hu, Z.-X., Gao, B.-Y., Wan, X.-G., Liu, Q.-H.: Designing light-element materials with large effective spin-orbit coupling. Nat. Commun. **13**(1), 919 (2022) <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28534-y>
- [13] Šmejkal, L., Sinova, J., Jungwirth, T.: Beyond conventional ferromagnetism and antiferromagnetism: A phase with nonrelativistic spin and crystal rotation symmetry. Phys. Rev. X **12**, 031042 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.031042>
- [14] Šmejkal, L., Sinova, J., Jungwirth, T.: Emerging research landscape of altermagnetism. Phys. Rev. X **12**, 040501 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.040501>
- [15] Gao, Z.-F., Qu, S., Zeng, B., Liu, Y., Wen, J.-R., Sun, H., Guo, P.-J., Lu, Z.-Y.: Ai-accelerated discovery of altermagnetic materials. National Science Review **12**(4), 066 (2025) <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaf066> <https://academic.oup.com/nsr/article-pdf/12/4/nwaf066/62054665/nwaf066.pdf>
- [16] Ma, H.-Y., Hu, M.-L., Li, N.-N., Liu, J.-P., Yao, W., Jia, J.-F., Liu, J.-W.: Multifunctional antiferromagnetic materials with giant piezomagnetism and noncollinear spin current. Nat. Commun. **12**(1), 2846 (2021) <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23127-7>

- [17] Šmejkal, L., Hellenes, A.B., González-Hernández, R., Sinova, J., Jungwirth, T.: Giant and tunneling magnetoresistance in unconventional collinear antiferromagnets with nonrelativistic spin-momentum coupling. *Phys. Rev. X* **12**, 011028 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.011028>
- [18] González-Hernández, R., Šmejkal, L., Výborný, K., Yahagi, Y., Sinova, J., Jungwirth, T., Železný, J.: Efficient electrical spin splitter based on nonrelativistic collinear antiferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 127701 (2021) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.127701>
- [19] Bai, H., Han, L., Feng, X.Y., Zhou, Y.J., Su, R.X., Wang, Q., Liao, L.Y., Zhu, W.X., Chen, X.Z., Pan, F., Fan, X.L., Song, C.: Observation of spin splitting torque in a collinear antiferromagnet RuO₂. *Phys. Rev. Lett.* **128**, 197202 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.197202>
- [20] Karube, S., Tanaka, T., Sugawara, D., Kadoguchi, N., Kohda, M., Nitta, J.: Observation of spin-splitter torque in collinear antiferromagnetic RuO₂. *Phys. Rev. Lett.* **129**, 137201 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.137201>
- [21] Zhu, D., Zhuang, Z.-Y., Wu, Z.-G., Yan, Z.-B.: Topological superconductivity in two-dimensional altermagnetic metals. *Phys. Rev. B* **108**, 184505 (2023) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.184505>
- [22] Guo, P.-J., Gu, Y.-H., Gao, Z.-F., Lu, Z.-Y.: Altermagnetic ferroelectric LiFe₂F₆ and spin-triplet excitonic insulator phase (2023)
- [23] Zhou, X.-D., Feng, W.-X., Zhang, R.-W., Šmejkal, L., Sinova, J., Mokrousov, Y., Yao, Y.-G.: Crystal thermal transport in altermagnetic RuO₂. *Phys. Rev. Lett.* **132**, 056701 (2024) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.056701>
- [24] Šmejkal, L., González-Hernández, R., Jungwirth, T., Sinova, J.: Crystal time-reversal symmetry breaking and spontaneous hall effect in collinear antiferromagnets. *Sci. Adv.* **6**(23), 8809 (2020) <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz8809>

- [25] Zhou, X.-D., Feng, W.-X., Yang, X.-X., Guo, G.-Y., Yao, Y.-G.: Crystal chirality magneto-optical effects in collinear antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **104**, 024401 (2021) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.024401>
- [26] Hou, X.-Y., Yang, H.-C., Liu, Z.-X., Guo, P.-J., Lu, Z.-Y.: Large intrinsic anomalous hall effect in both Nb_2FeB_2 and Ta_2FeB_2 with collinear anti-ferromagnetism. *Phys. Rev. B* **107**, 161109 (2023) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.L161109>
- [27] Guo, P.-J., Wei, Y.-W., Liu, K., Liu, Z.-X., Lu, Z.-Y.: Eightfold degenerate fermions in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **127**, 176401 (2021) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.176401>
- [28] Xiao, Z.-Y., Zhao, J.-Z., Li, Y.-Q., Shindou, R., Song, Z.-D.: Spin space groups: Full classification and applications. *Phys. Rev. X* **14**, 031037 (2024) <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.14.031037>
- [29] Jiang, Y., Song, Z.-Y., Zhu, T.-N., Fang, Z., Weng, H.-M., Liu, Z.-X., Yang, J., Fang, C.: Enumeration of spin-space groups: Toward a complete description of symmetries of magnetic orders. *Phys. Rev. X* **14**, 031039 (2024) <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.14.031039>
- [30] Chen, X., Liu, Y., Liu, P., Yu, Y., Ren, J., Li, J., Zhang, A., Liu, Q.: Unconventional magnons in collinear magnets dictated by spin space groups. *Nature* **640**(8058), 349–354 (2025) <https://doi.org/10.1038/s41586-025-08715-7>
- [31] Zemva, B., Lutar, K., Chacon, L., Fele-Beuermann, M., Allman, J., Shen, C., Bartlett, N.: Thermodynamically unstable fluorides of nickel: NiF_4 and NiF_3 syntheses and some properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117**(40), 10025–10034 (1995) <https://doi.org/10.1021/ja00145a013>
- [32] Mattsson, S., Paulus, B.: Density functional theory calculations of structural, electronic, and magnetic properties of the 3d metal trifluorides MF_3 ($\text{M} = \text{Ti} - \text{Ni}$) in the solid state. *J. Comput. Chem.* **40**(11), 1190–1197 (2019) <https://doi.org/10.1002/jcc.25777>

- [33] Goodenough, J.B.: Goodenough-Kanamori rule. Scholarpedia **3**(10), 7382 (2008) <https://doi.org/10.4249/scholarpedia.7382> . revision #122456
- [34] Supplemental material
- [35] Wang, K.-L., Huang, W., Cao, Q.-H., Zhao, Y.-J., Sun, X.-J., Ding, R., Lin, W.-W., Liu, E.-H., Gao, P.: Engineering NiF₃/Ni₂P heterojunction as efficient electrocatalysts for urea oxidation and splitting. Chem. Eng. J. **427**, 130865 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130865>
- [36] Effenberger, H., Mereiter, K., Zemann, J.: Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **156**(1-4), 233–244 (1981)
- [37] Alikhanov, R.A.: Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetism of the carbonates of manganese and iron. Sov. Phys. JETP-USSR **9**(6), 1204–1208 (1959)
- [38] Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. **136**, 864–871 (1964) <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [39] Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. **140**, 1133–1138 (1965) <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [40] Kresse, G., Furthmüller, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comput. Mater. Sci. **6**(1), 15–50 (1996) [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [41] Kresse, G., Hafner, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev. B **47**, 558–561 (1993) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [42] Kresse, G., Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

- [43] Giannozzi, P., Baseggio, O., Bonfà, P., Brunato, D., Car, R., Carnimeo, I., Cavazzoni, C., Gironcoli, S., Delugas, P., Ferrari Ruffino, F., Ferretti, A., Marzari, N., Timrov, I., Urru, A., Baroni, S.: Quantum espresso toward the exascale. *J. Chem. Phys.* **152**(15), 154105 (2020) <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
- [44] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [45] Sun, J.-W., Ruzsinszky, A., Perdew, J.P.: Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
- [46] Blöchl, P.E.: Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [47] Kresse, G., Joubert, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [48] Liechtenstein, A.I., Anisimov, V.I., Zaanen, J.: Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B* **52**, 5467–5470 (1995) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>
- [49] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., Sutton, A.P.: Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study. *Phys. Rev. B* **57**, 1505–1509 (1998) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
- [50] Anisimov, V.I., Zaanen, J., Andersen, O.K.: Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>
- [51] Zhou, F., Cococcioni, M., Marianetti, C.A., Morgan, D., Ceder, G.: First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds

- with LDA + U . Phys. Rev. B **70**, 235121 (2004) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235121>
- [52] Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E.: Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. J. Chem. Phys. **125**(22), 224106 (2006) <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
- [53] Haule, K., Yee, C.-H., Kim, K.: Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of CeIrIn₅, CeCoIn₅, and CeRhIn₅. Phys. Rev. B **81**, 195107 (2010) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195107>
- [54] Haule, K.: Quantum monte carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base. Phys. Rev. B **75**, 155113 (2007) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155113>
- [55] Haule, K.: Exact double counting in combining the dynamical mean field theory and the density functional theory. Phys. Rev. Lett. **115**, 196403 (2015) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.196403>
- [56] Lee, S., Torii, S., Ishikawa, Y., Yonemura, M., Moyoshi, T., Kamiyama, T.: Weak-ferromagnetism of CoF₃ and FeF₃. Physica B Condens. Matter **551**, 94–97 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.082> . The 11th International Conference on Neutron Scattering (ICNS 2017)

致谢

我们感谢 Z.-X. Liu、X.-H. Kong 和 C. Wang 的有益讨论。本工作得到了中国国家重点研发计划 &D 项目（资助号 2024YFA1408601）、国家自然科学基金（资助号 12434009、No.12204533、No.62206299 和 No.12174443）以及北京市自然科学基金（资助号 Z200005）的资助。计算资源由中国人民大学高性能计算物理实验室提供。

作者贡献

P.-J.G. 和 Z.-Y.L. 贡献了研究的想法和设计；S.Q. 和 Z.-F.O. 进行了计算；P.-J.G. 和 Z.-Y.L. 进行了对称性分析，撰写了论文并进行了编辑；所有作者都参与了研究讨论。

竞争利益

作者声明没有竞争利益。

对应关系

附录 A 第一个附录的节标题

A.1 磁晶各向异性

在相对论情况下，自旋与晶格的耦合导致晶体材料从自旋群对称性转变为磁群对称性，易磁化轴的方向决定了晶体材料的磁群对称性。对于交替磁性的 NiF_3 ，通过计算 $x - y$ 和 $y - z$ 平面中的磁晶各向异性能量，我们发现 $x - y$ 平面上的易磁化轴方向沿 30 度、150 度和 270 度方向，源自 C_3 对称性（图。A1(a) 和 (b)）。此外，我们的分析表明交替磁性 NiF_3 具有 I、 TC_2^1t 和 TM_1t 对称性。因此，当考虑 soc 时， $-T$ 轴上的四重简并带将分裂成四个非简并带。与 NiF_3 不同， FeCO_3 和 CoF_3 的易磁化轴已经通过中子散射实验确认，并且沿着晶体学单元胞的 z 方向 [37, 56]，这使得 FeCO_3 和 CoF_3 的对称性成为双点群 D_{3d} 。

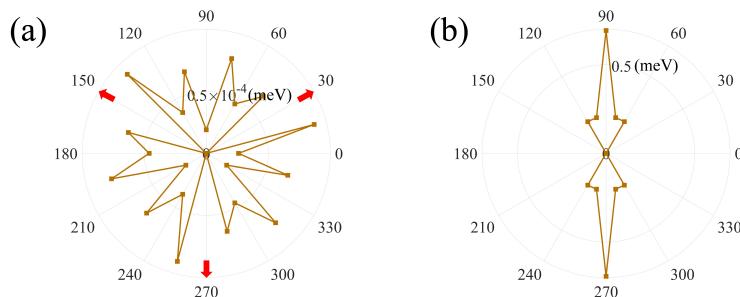


图 A1 NiF_3 的磁晶各向异性对于 $x - y$ 平面 (a) 和 $y - z$ 平面 (b)。在 (a) 中， x 和 y 轴分别表示 0 度和 90 度。在 (b) 中， y 和 z 轴分别表示 0 度和 90 度。红色箭头代表易磁化轴的方向。

A.2 其他五种材料的电子结构

表 A1 价电子占据、晶体对称性和反铁磁材料自旋轨道耦合之间的关系。VE、QD、DD 和 EO 分别代表价电子、四重简并、双重简并和电子占据。

Compound	VF ₃	CrF ₃	FeF ₃	CoF ₃	NiF ₃	FeCO ₃
VE	64	66	70	72	74	72
QD	11	11	12	12	13	13
DD	10	11	11	12	12	11
EO	Full	Full	Full	Full	Half	Half
SOC	Weak	Weak	Weak	Weak	Strong	Strong

由于 AF₃(A=V, Cr, Fe, Co) 和 NiF₃ 具有相同的晶体结构和磁结构，AF₃(A=V, Cr, Fe, Co) 也是 *i*-波交替磁性材料。与 NiF₃ 不同的是，我们的计算能带结构（图 A2）表明 AF₃ 在费米面附近自旋轨道耦合效应较弱。AF₃ 具有弱自旋轨道耦合效应的原因是价电子完全占据了费米能级以下的所有能带（表 A1）。因此，这些交替磁性材料 AF₃ 在没有自旋轨道耦合的情况下已经是半导体（图 A2）。

另一方面，NiF₃ 中的强自旋轨道耦合与交替磁性密切相关。为了证明这一点，我们还计算了 NiF₃ 在 AFM2 反铁磁态下的能带结构。比较有无自旋轨道耦合的能带，可以发现 AFM2 反铁磁性的 NiF₃ 没有强烈的自旋轨道耦合作用（图 A3(b) 和 (c)）。

晶体结构和磁结构的 FeCO₃ 与 NiF₃ 相同（图 A4(a) 和 (b)），因此 FeCO₃ 也是一种 *i* 波交替磁性材料（图 A4(c) 和 (e)）。有趣的是，穿越费米能级的四重简并带对于 FeCO₃ 也是半填充的（图 A4(d)）。此外，我们的计算表明，FeCO₃ 也有很强的自旋轨道耦合效应，并且其自旋轨道耦合效应强于 NiF₃（图 A4(f)）。进一步地，轨道权重分析显示，穿越费米能级的四重简并带全部由 Fe 原子的 3d 轨道贡献（图 A4(d)）与 NiF₃ 不同。然后，FeCO₃ 中的增强自旋轨道耦合效应来源于对称性和相关相互作用。另一方面，通过中子散射实验 [37] 已确认 FeCO₃ 的磁结构，因此 FeCO₃ 必定具有强烈的自旋轨道耦合效应。

A.3 Jahn-Teller 效应与自旋轨道耦合效应的竞争

NiF₃ 的金属状态在没有自旋轨道耦合的情况下是不稳定的。通过 Jahn-Teller 效应或自旋轨道耦合效应，可以实现 NiF₃ 的稳定绝缘态。为了确定哪种相互作用占主导地位，我们首先计算了没有自旋轨道耦合的高对称性和低对称性结构的能

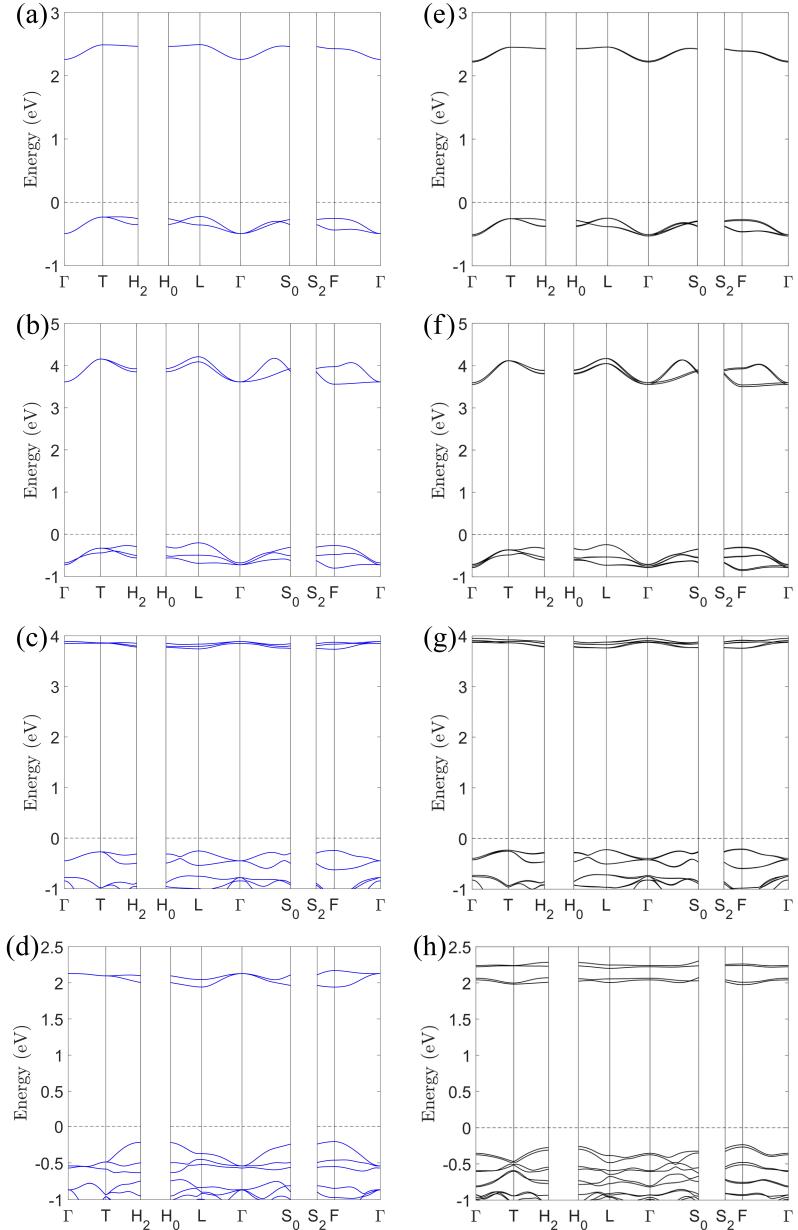


图 A2 AF_3 的电子带结构 ($\text{A}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)。(a) 和 (e) 分别是在关联相互作用 ($U = 3.3\text{eV}$) 下没有自旋轨道耦合和有自旋轨道耦合的 VF_3 的电子带结构。(b) 和 (f) 分别是在关联相互作用 ($U = 3.4\text{eV}$) 下没有自旋轨道耦合和有自旋轨道耦合的 CrF_3 的电子带结构。(c) 和 (g) 分别是在关联相互作用下 ($U = 4.9\text{eV}$) 无自旋轨道耦合和有自旋轨道耦合时 FeF_3 的电子能带结构。(d) 和 (h) 分别是在关联相互作用下 ($U = 4.0\text{eV}$) 无自旋轨道耦合和有自旋轨道耦合时 CoF_3 的电子能带结构。

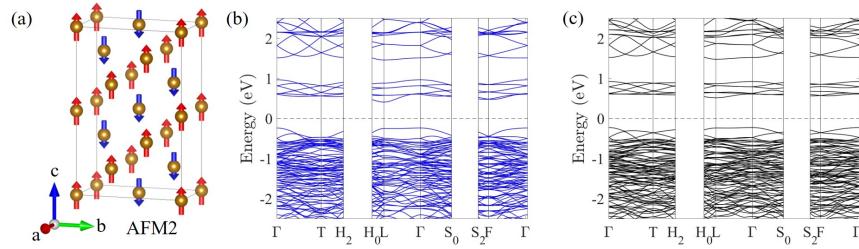


图 A3 (a) NiF_3 的 AFM2 磁结构。(b) 和 (c) 分别为不考虑和考虑 SOC 时, 沿 AFM2 NiF_3 高对称方向的能带结构。

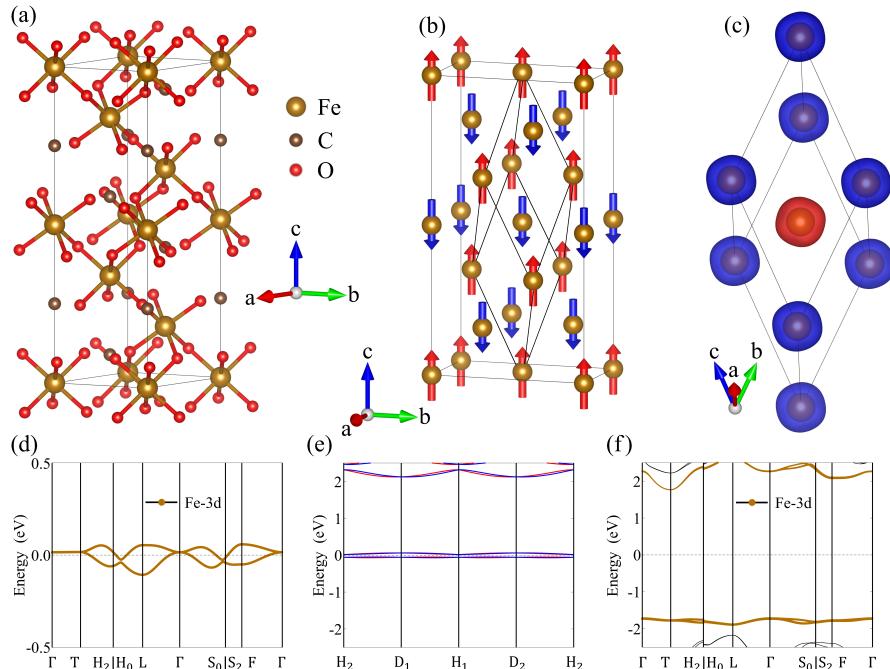


图 A4 晶体结构、磁结构和电子能带结构的 FeCO_3 。晶格结构 (a) 和磁结构 (b), 其中给出了 FeCO_3 的原始单元。(c) 各向异性的极化电荷密度。红色和蓝色分别表示自旋向上和自旋向下的极化电荷密度。(d) 和 (e) 均为沿高对称方向无 SOC 的电子能带结构。红色和蓝色线条分别代表自旋向上和自旋向下的能带。(f) 沿高对称方向有 SOC 的电子能带结构。 FeCO_3 的带隙在关联相互作用 $U = 5\text{eV}$ 下为 3.49eV 。

表 A2 高低对称结构的相对能量 NiF_3

$U = 6.7\text{eV}$	without SOC (meV/Ni)	with SOC (meV/Ni)
High-symmetry crystal	0.00 (metal)	0.00 (insulator)
Low-symmetry crystal	-388.82 (insulator)	20.70 (insulator)

量，并发现低对称性结构比高对称性结构更稳定（表 A2）。此外，在低对称性结构下， NiF_3 是一个绝缘体。有趣的是，当考虑自旋轨道耦合时，稳定相从低对称性结构变为高对称性结构（表 A2）。此外，低对称性结构可以在自旋轨道耦合作用下松弛到高对称性结构。 NiF_3 的电子性质由自旋轨道耦合效应主导而不是 Jahn-Teller 效应。（ NiF_3 的低对称性结构是通过移动 F 原子的位置获得的。）另一方面，为了使我们的结果更加可靠，我们通过使用考虑了 onsite 库仑排斥 U 和洪德耦合 J 的 DFT+U 方法、SCAN 方法、HSE 方法和 GGA+DMFT 方法计算了 NiF_3 不带自旋轨道耦合的电子结构，如图 A5 所示。从图 A5 可以看出， NiF_3 对于所有方法始终是金属态。此外，我们还进行了不带自旋轨道耦合的计算，在使用 GGA+U 方法时设置了大小不同且方向相反的两个 Ni 磁矩，这完全符合文本中的那些计算（图 2）。因此，得出在反铁磁性 NiF_3 中存在极强的自旋轨道耦合效应这一结论是非常可靠的。

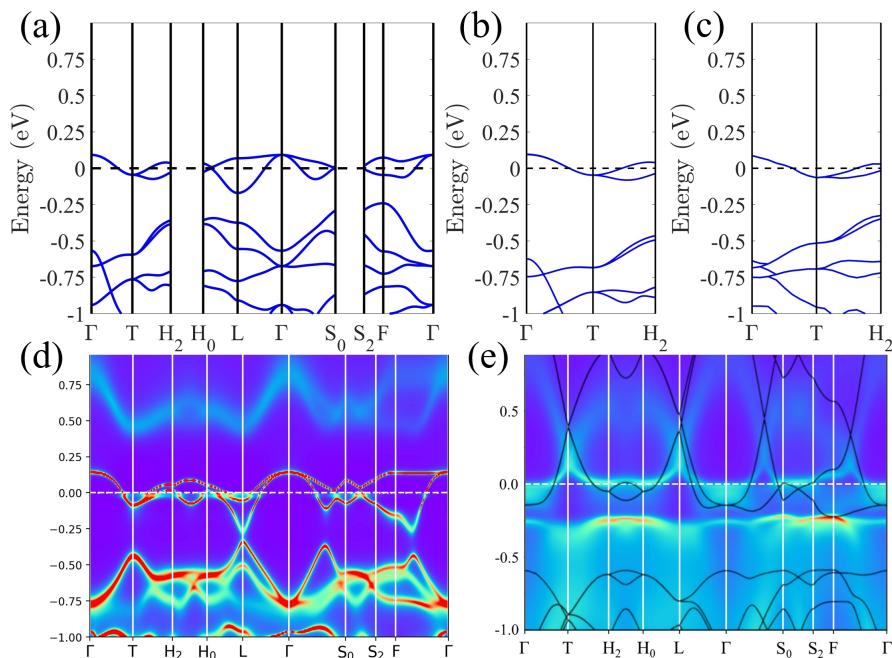


图 A5 电子自旋密度为 NiF_3 的反铁磁态在无自旋轨道耦合情况下，分别通过 GGA+U (a)、SCAN (b)、HSE06 (c) 和 DFT+DMFT (d) 方法得到的能带结构。动量分辨谱函数 (e) 由 DFT+DMFT 计算获得，黑色线条表示非磁性 NiF_3 无自旋轨道耦合情况下的 GGA+U 能带结构。

A.4 对称性分析

在 $-T$ 轴上穿过费米能级的 NiF_3 反铁磁四重简并带受到自旋群对称性的保护。根据文本中的对称性分析，等效的时间反演自旋对称性 $\{C_2^\perp T \parallel T\}$ 导致了 C_3 对称性的两个一维不可约复表示形成了克雷默斯简并，并且自旋对称性 $\{C_2^\perp \parallel M_1 t\}$ 保护了自旋简并。因此，为了在高对称轴上实现四重简并带，晶体对称性需要满足两个条件：首先，高对称轴具有 C_3, C_4, C_6 对称性，而 C_3, C_4, C_6 对称性不能有分数平移；其次，与高对称轴垂直的 C_2 对称性或包含高对称轴的镜像对称性 M 具有分数平移，这可以连接反铁磁材料中自旋反平行的子晶格。通过对称性分析，我们发现有 34 个非对称空间群满足这两个条件，这些条件显示在表 A3 中。此外，在具有非对称空间群对称性的反铁磁材料中也可以实现六重简并带，例如非对称空间群 $\text{Pm}\bar{3}n$ 。

表 A3 具有四重简并带的沿高对称方向的反磁性材料需要满足晶体空间群对称性。

crystallographic system	Space group	Point group	Symmetry axis
Tetragonal	P4bm (100)	C _{4v}	C ₄
Tetragonal	P4cc (103)	C _{4v}	C ₄
Tetragonal	P4nc (104)	C _{4v}	C ₄
Tetragonal	I4cm (108)	C _{4v}	C ₄
Tetragonal	P4/mcc (124)	D _{4h}	C ₄
Tetragonal	P4/mbm (127)	D _{4h}	C ₄
Tetragonal	P4/mnc (128)	D _{4h}	C ₄
Tetragonal	I4/mcm (140)	D _{4h}	C ₄
Trigonal	P3c1 (158)	C _{3v}	C ₃
Trigonal	P31c (159)	C _{3v}	C ₃
Trigonal	R3c (161)	C _{3v}	C ₃
Trigonal	P $\bar{3}$ c (163)	D _{3d}	C ₃
Trigonal	P $\bar{3}$ c1 (165)	D _{3d}	C ₃
Trigonal	R $\bar{3}$ c (167)	D _{3d}	C ₃
Hexagonal	P6 ₃ 22 (182)	D ₆	C ₆
Hexagonal	P6cc (184)	C _{6v}	C ₆
Hexagonal	P6 ₃ cm (185)	C _{6v}	C ₆
Hexagonal	P6 ₃ mc (186)	C _{6v}	C ₆
Hexagonal	P6/mcc (192)	D _{6h}	C ₆
Hexagonal	P6 ₃ /mcm (193)	D _{6h}	C ₆
Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	D _{6h}	C ₆
Cubic	P4 ₂ 32 (208)	O	C ₃
Cubic	F4 ₁ 32 (210)	O	C ₃
Cubic	P4 ₃ 32 (212)	O	C ₃
Cubic	P4 ₁ 32 (213)	O	C ₃
Cubic	I4 ₁ 32 (214)	O	C ₃
Cubic	P $\bar{4}$ 3n (218)	T _d	C ₃
Cubic	F $\bar{4}$ 3c (219)	T _d	C ₃
Cubic	I $\bar{4}$ 3d (220)	T _d	C ₃
Cubic	Pm $\bar{3}$ n (223)	O _h	C ₃
Cubic	Fm $\bar{3}$ c (226)	O _h	C ₃
Cubic	Fd $\bar{3}$ m (227)	O _h	C ₃
Cubic	Fd $\bar{3}$ c (228)	O _h	C ₃
Cubic	Ia $\bar{3}$ d (230)	O _h	C ₃