arXiv:2611.30865v1 [cond-mat.mtrl-sci] 23 Nov 2026

纤锌矿型晶体结构中的 $MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ 交替磁性

Ilteris K. Turan, * Jonathan Agrinya 和 Walter R L. Lambrecht†

Department of Physics, Case Western Reserve University, 10900 Euclid Avenue, Cleveland, OH 44106-7079, USA

基于对称性分析，$MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ 所属的纤锌矿型晶体结构中，锰作为磁性 II 族元素，属于交替磁体类别，因为晶胞中的自旋向上和自旋向下锰原子通过旋转或镜面型操作相关，而非通过反演或平移相关。自旋极化密度泛函计算和准粒子自洽（QS） GW 计算支持这一对称性分析，并确定最低能量自旋构型为 $Pna'2_1'$ ，这与中子衍射数据一致。本文报告并通过对称性分析了三种不同反铁磁有序模式所允许的交错磁能带劈裂。此外，还给出了自旋波色散、手性磁振子劈裂，以及基于平均场和随机相位近似的奈尔温度估算，并采用 Bethe-Salpeter 方程方法计算了光学介电函数。$MnSiN_2$既表现出具有氮-p 到锗（硅）-s 跃迁特征的万尼尔型激子，也表现出空穴位于氮-p 轨道、电子位于锰-d 轨道的电荷转移弗伦克尔型激子。

I. 引言

$MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ 属于 II-IV- N_2 半导体家族，具有纤锌矿基 $Pna2_1$结构（原型为 β-$NaFeO_2$）。该结构是纤锌矿晶格上的 II 族和 IV 族阳离子有序排列，并伴有结构畸变。它们具有四面体配位，与黄铜矿 $I42d$ 空间群中的 $MnGeP_2$类似。选择具有磁性的 II 族元素锰 Mn（其 d壳层半满），会形成磁矩；与半导体中的常见情况一样，自旋呈反铁磁排列，净磁化强度为零。不过，如果自旋向上和自旋向下的锰原子通过（此处为螺旋）旋转或（滑移）镜面对称操作相关，而非通过平移或反演相关，那么所得结构就是交替磁体——一种近期提出的共线磁性新分类 [1–4]。黄铜矿结构和 $Pna2_1$结构都属于这种情况。与常见反铁磁体不同，此时能带在**k**空间的所有点上都不再自旋简并 [2, 4]，且自旋波可以具有手性。[5–7] 我们在近期一篇论文 [8] 中指出，$MnGeP_2$ 确实是一种交替磁体，但迄今制备的实验样品中，这种交替磁性被铁磁性第二相 MnP 的存在所掩盖。相比之下，$MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ 中的反铁磁性早在1977年和1972年就已由 Wintenberger等人 [9, 10]报道。近期有报道称，$MnSiN_2$ [11], 在反铁磁转变温度以下会发生磁矩倾斜转变，但其交替磁性本质迄今尚未得到确认。其他相关的早期研究包括晶体生长和磁序研究 [12, 13]。

本文研究 $MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ ，并报告采用多体微扰理论（MBPT） GW 方法的准粒子自洽（QS） [14, 15] 版本计算得到的电子能带结构，其中 G 和 W 分别表示 Hedin [16, 17]提出的单电子格林函数和屏蔽库仑相互作用。我们运用对称性分析解释自旋简并在**k**空间中得以保持的方向，并报告三种可能的反铁磁自旋排列各自沿低对称性方向的自旋劈裂。我们还计算了铁磁排列与不同反铁磁排列之间的总能量差。此外，我们采用线性响应方法确定交换相互作用，计算 N´eel 转变温度和自旋波色散，并估算手性磁振子劈裂的大小（不考虑偶极劈裂 [6]）。最后，我们计算最低能量结构的介电函数和光吸收系数；这些结果是在独立粒子近似（IPA）和 Bethe-Salpeter 方程（BSE）框架下获得的，并与实验测量结果 [12]进行比较。

II. 方法与理论背景

计算使用 QUESTAAL代码套件 [18], 执行，该套件采用缀加球轨道基组，同时实现了密度泛函理论（DFT）、多体微扰理论（MBPT）QSGW [15] 以及 Bethe-Salpeter方程（BSE）方法 [19, 20] 。交换相互作用采用Kotani和van Schilfgaarde的线性响应方法 [21] 进行计算。

一组充分收敛的双 $\{\kappa, R_{sm}\}$平滑汉克尔函数，其中 κ控制函数的衰减率， R_{sm} 控制平滑半径，该半径描述了与汉克尔函数进行卷积的高斯函数的宽度$\{\kappa, R_{sm}\}$，并用于包络函数中。

* ilteris.turan@case.edu

† walter.lambrecht@case.edu

这些包络函数在所有原子上采用 $spdf\,spd$ 的角动量截断构造，并在球内增广至 $\ell_{max}=4$。为提高导带态的精度，加入了锰 $4d$ 轨道作为局域轨道。所使用的完整基组的数值可见于[22]。

RPA 中的 QSGW是 GW方法的一种变体，˜其中非局域交换-相关势 Σ_{xc}由动态自能 $\Sigma(\omega)$ 提取，具体如下：

$$\tilde{\Sigma}_{xc}=\frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\sum_{nm}|\psi_n\rangle[\Sigma_{nm}(\epsilon_n)+\Sigma_{nm}(\epsilon_m)]\langle\psi_m|\right\}, \quad (1)$$

其中，Re 表示对以下各项取厄米部分，ϵ_n、$|\psi_n\rangle$ 分别是有效单粒子哈密顿量H^0的本征值和本征态。完整流程如下：给定一个 DFT 层级 H^0的本征态和本征值后，计算单粒子格林函数 G^0 和极化传播子$P^0=-iG^0G^0$，由此得到屏蔽库仑相互作用 $W^0=(1-P^0v)^{-1}v$。随后，按照 Hedin 形式主义 [16, 17], ，将自能卷积积分 $\Sigma(\omega)=iG^0W^0$ 作为以 H^0 本征态为基底的矩阵进行计算。然后从式（1）中提取 $\tilde{\Sigma}_{xc}$，并将其与原始 DFT v_{xc} 的差值加到H^0 中，进行下一轮迭代，直至自能在给定容差范围内不再变化。原则上，只要 DFT 起始点对正确的本征态提供了合理近似，该方案所得结果便与 DFT 起始点无关。

采用以 $4\times4\times4$, Γ 为中心的**k**网格，对布里渊区进行电荷密度计算和自洽采样；采用 $3\times3\times3$ 网格对 GW动力学自能 Σ**(k)**进行采样。在 QSGW 的每次迭代中，电荷密度均达到自洽，容差设为 10^{-5} Ry。自能矩阵近似为平均对角能量：$MnSiN_2$ 中高于 27.21 eV（2 Ry），$MnGeN_2$中高于 35.65 eV（2.62 Ry）。

在随机相位近似（RPA）下，QSGW 中的带隙通常会被一定程度地高估，这是因为屏蔽库仑相互作用 W**(q** ω**)** 被低估。为减轻这一误差，我们使用了近期推出的 QSGW 版本 QSGW^{BSE}。该版本超越了随机相位近似，通过 BSE 方法将电子-空穴相互作用纳入 W**(q** ω**)**，或在偏振传播子中纳入梯形图 [20]。带隙修正对 BSE 处理中所用的能带数量十分敏感。这里，我们将该方法用于能量最低的 $Pna'2'_1$ 结构，在 BSE 核中纳入最高的 26 条价带和最低的 13 条导带，这些能带涵盖了大多数具有锰-d和氮-p特征的能带。类似的 BSE 方法也可用于计算长波长$\mathbf{q}\to0$ 极限下的光学矩阵元，从而捕捉宏观介电函数 [23–25]中的激子峰。

在独立粒子近似中，我们通过计算价态$\psi_{v\mathbf{k}}$ 到能量为 $\epsilon_{v\mathbf{k}}$, $\epsilon_{c\mathbf{k}}$ 的导电态 $\psi_{c\mathbf{k}}$ 之间的直接跃迁速度矩阵元，求得光学介电函数 ε_2的虚部，其中GW采用BSE：

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(\omega)=\frac{8\pi^2}{\Omega\omega^2}\sum_{cv\mathbf{k}}(f_{v\mathbf{k}}-f_{c\mathbf{k}})\left|\langle\psi_{v\mathbf{k}}|\,\hat{\boldsymbol{e}}\cdot\boldsymbol{v}\,|\psi_{c\mathbf{k}}\rangle\right|^2\\ \times\delta(\epsilon_{c\mathbf{k}}-\epsilon_{v\mathbf{k}}-\omega),\end{aligned} \quad (2)$$

其中，Ω 为晶胞体积，$\hat{\boldsymbol{e}}$ 为偏振，$\boldsymbol{v}$ 为速度算符，而 $f_{n\mathbf{k}}$ 为导带 c和价带 v的费米占据因子。

在采用 Tamm-Dancoff近似的 BSE 中，[23–26], 介电函数同样由二粒子哈密顿量的本征值和本征矢计算得到，

$$\begin{aligned}H^{(2p)}_{n_1n_2\mathbf{k},n_1'n_2'\mathbf{k}'}(\mathbf{q}) &= (\epsilon_{n_2\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\epsilon_{n_1\mathbf{k}})\,\delta_{n_1n_1'}\delta_{n_2n_2'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\\ &\quad-(f_{n_2\mathbf{k}+\mathbf{q}}-f_{n_1\mathbf{k}})\,K_{n_1n_2\mathbf{k},n_1'n_2'\mathbf{k}'}(\mathbf{q}),\end{aligned} \quad (3)$$

其中，$f_{n\mathbf{k}}$ 是在**k**点处能带 n 的费米占据函数，该函数包含电子-空穴相互作用核$K_{n_1n_2\mathbf{k}\,n_1'n_2'\mathbf{k}'}$**(q)**，并在单粒子本征态 $\psi_{n\mathbf{k}}$**(r)**的基组中展开。这实际上将不同**k** 处的直接垂直能带间跃迁（$\epsilon_{c\mathbf{k}}-\epsilon_{v\mathbf{k}}$）混合成新的“激子”本征态 E^λ。在 Tamm-Dancoff近似下对该哈密顿量进行对角化，其中n_1 被限制为价带态，n_2 为导带态，由此得到激子本征值 E^λ**(q)**和本征矢 $A^\lambda_{n_1n_2\mathbf{k}}$**(q)**，即 $A^\lambda_{vc\mathbf{k}}$**(q)**。其中，λ表示激子本征态。宏观介电函数随后表示为：

$$\begin{aligned}\varepsilon_M(\omega) &= 1-\lim_{\mathbf{q}\to0}\frac{8\pi}{|\mathbf{q}|^2\Omega N_k}\sum_{ss'}(f_{n_2'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}-f_{n_1'\mathbf{k}'})\\ &\quad\rho_s(\mathbf{q})\sum_\lambda\frac{A^\lambda_s(\mathbf{q})A^{\lambda*}_s(\mathbf{q})}{E^\lambda(\mathbf{q})-\omega\pm i\eta}\rho_{s'}(\mathbf{q})^*,\end{aligned} \quad (4)$$

其中我们引入了简写 $s=\{n_1n_2\mathbf{k}\}$，以及相应的矩阵元，

$$\rho_{n_1n_2\mathbf{k}}(\mathbf{q})=\langle\psi_{n_2\mathbf{k}+\mathbf{q}}|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|\psi_{n_1\mathbf{k}}\rangle. \quad (5)$$

这里，自旋对应的因子 2 已计入，N_k 表示布里渊区中的**k**点数。需要指出的是，这两种方法都未纳入电子-声子耦合辅助的带间间接跃迁，因此我们预计，在独立粒子近似（IPA）中，只有超过从 Γ 到 Γ的直接带隙后才会发生吸收。

至于磁性质，海森堡交换相互作用采用 Kotani 和 van Schilfgaarde 的线性响应方法计算 [21]。

简而言之，在此方法中，自旋波是横向磁化率的极点，该磁化率定义为 $\chi^{+-}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t-t') = -i\langle T[\hat{S}^{+}(\mathbf{r}\ t)\hat{S}^{-}(\mathbf{r}',t')]\rangle_{\mathrm{gs}}$ 其中$\langle ...\rangle_{\mathrm{gs}}$ 表示基态的期望值，$T(...)$表示时间排序算符，而$\hat{S}^{\pm} = \hat{S}^{x} \pm i\hat{S}^{y}$表示自旋升降算符。裸（非相互作用）响应函数的傅里叶变换根据能带和波函数计算，方法如下

$$\chi_{\boldsymbol{q}}^{0+-}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \sum_{\boldsymbol{k}n\downarrow}^{occ.}\sum_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}^{unocc.} \frac{\psi^{*}_{\boldsymbol{k}n\downarrow}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}(\boldsymbol{r})\psi^{*}_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{k}n\downarrow}(\boldsymbol{r}')}{\omega-(\epsilon_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}-\epsilon_{\boldsymbol{k}n\downarrow})+i\delta} + \sum_{\boldsymbol{k}n\downarrow}^{unocc.}\sum_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}^{occ.} \frac{\psi^{*}_{\boldsymbol{k}n\downarrow}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}(\boldsymbol{r})\psi^{*}_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow}(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{k}n\downarrow}(\boldsymbol{r}')}{-\omega-(\epsilon_{\boldsymbol{k}n\downarrow}-\epsilon_{\boldsymbol{k}'n'\uparrow})+i\delta}, \tag{6}$$

其中，$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$、$\psi_{\mathbf{k}n\sigma}$ 和 $\epsilon_{\mathbf{k}n\sigma}$ 分别为自旋相关的能带结构本征态和本征值，在我们的研究中，它们是在 QSGW 近似下计算得到的。随后，我们采用刚性自旋近似（RSA），使用与局域磁化密度$\bar{e}_a(\mathbf{r})$成正比的投影算符$\bar{e}_a(\mathbf{r})$，对每个原子球的体积 Ω_a 内的传播子 $\chi^{0+-}(\mathbf{q}\ \omega)$进行积分： $= m_a(\mathbf{r})m_a/\int_{\Omega_a} m_a(\mathbf{r})^2 d^3r$

$$D^{0}_{aa'}(\mathbf{q},\omega) = \int_{\Omega_a} d^3r \int_{\Omega'_a} d^3r' \bar{e}_a(\mathbf{r})\chi^{0+-}(\mathbf{q},\omega)\bar{e}_{a'}(\mathbf{r}'). \tag{7}$$

该矩阵的逆 $[\mathbf{D}^{0+-}(\mathbf{q}\ \omega=0)]^{-1} = \mathbf{J}(\mathbf{q}$ 随后被视为晶胞内原子对之间交换相互作用的矩阵，并通过布洛赫求和或离散傅里叶变换 $J^{c}_{ab}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{T}} J^{c}_{a,b+\mathbf{T}}$与实空间中的交换相互作用相关联，其中$\mathbf{T}$ 为晶格平移矢量。这些对应于经典海森堡哈密顿量的交换相互作用

$$H = -\sum_{a,b,\mathbf{T},\mathbf{T}'} J^{c}_{a+\mathbf{T},b+\mathbf{T}'}\boldsymbol{e}_{a\mathbf{T}}\cdot\boldsymbol{e}_{b\mathbf{T}'}, \tag{8}$$

其中，磁矩的大小被吸收到 J^{c} 中，因此留下了 $\boldsymbol{e}_{a\mathbf{T}}$ 单位矢量。或者，我们也可以假设仅含在位相互作用的核，并选择使其满足求和规则，从而计算修饰后的横向磁化率。这种动态磁化率的极点与自旋波重合，其展宽反映了自旋波的寿命。该量通过矩阵迹的虚部热图进行可视化。

根据实空间交换相互作用，通过构造 $J^{0}_{ab} = J^{c}_{ab}(\mathbf{q}=0) = \sum_{\mathbf{T}} J_{a,b+\mathbf{T}}$（忽略 $\mathbf{T}=0$ 的位点内项），可得到平均场近似（MFA）的临界温度。对于每个晶胞含有多个磁性原子的情况，该矩阵的最大本征值 $j_{\max}$给出 $T_c^{\mathrm{MFA}} = \frac{2}{3k_B} j_{\max}$。MFA 通常会高估实际的 T_c。

我们还采用 Tyablikov 和 Callen [27–29] 的随机相位近似（RPA）。在此方法中，构造矩阵$\mathbf{N}$，其元素为

$$N_{ab}(\mathbf{q}) = -\langle S_a\rangle \bar{J}_{ab}(\mathbf{q}), \tag{9}$$

其中，

$$\bar{J}_{ab} = J_{ab}(\mathbf{q}) - \sum_{c}\langle S_a\rangle^{-1} J_{ac}(\mathbf{q}=0)\langle S_c\rangle \tag{10}$$

其中，$\langle S_a\rangle$ 是子晶格 a 上自旋的热平均，而 $J_{ab} = J^{c}_{ab}/|S_a S_b|$ 是用自旋 S_a 表示的海森堡哈密顿量中的交换相互作用。在 III E 节中，我们讨论了类似形式的 N 矩阵的本征值如何给出自旋波能量。在随机相位近似方法中，接着计算 N 矩阵的逆在整个布里渊区内的平均值，并使用自洽方程

$$\langle S_a\rangle = \frac{2}{3}\beta_c \left\{\int_{BZ} d^3q [N^{-1}(\mathbf{q};\langle S_a\rangle)]_{aa}\right\}^{-1}, \tag{11}$$

给出每个子晶格上的新自旋平均，它由基于相同自旋平均构造的N 表示，以确定$\beta_c = 1/k_B T_c$。由于在 T_c 处，平均自旋向量变得与尺度无关，因此我们使用归一化向量，并且 β_c 是新旧归一化向量之间的缩放因子 $\langle S_a\rangle$，从而在每次迭代中估算 T_c ，

$$T_c^{RPA} = \frac{2}{3/k_B}\frac{1}{I_a\langle S_a\rangle}, \tag{12}$$

其中 I_a 是式11中的布里渊区积分。归一化本征向量以$\mathbf{J(0)}$矩阵的平均场本征向量为初值，并不断迭代，直到式11左侧给出的归一化 $\langle S_a\rangle_{\mathrm{new}}$ （不含因子 β_c）与构造 N 时右侧的 $\langle S_a\rangle_{\mathrm{old}}$ 在容差范围内相等，即 达到自洽方程的不动点。我们注意到，如果体系中只存在一种磁性原子，那么自旋向量仅由参考构型中的自旋符号决定，初始 T_c 已经接近收敛后的 T_c。因此，该方案无需经过多次迭代即可收敛。事实上，如果该过程得到其他T_c 值，则说明在这些位置，$\langle S_a\rangle$ 向量演化到了具有不同自旋构型的另一个不动点；与初始化向量相比，它们要么改变符号，要么其大小发生显著变化。我们检验了每个子晶格是否得到相同的 T_c ，并确认最终的 $\langle S_a\rangle$ 接近MFA给出的初始值，且对应于参考构型中的自旋排列。

困难在于$\mathbf{N}(\mathbf{q}=0)$会发散。为避免发散，转而计算格林函数 $G(z) = [z\mathbf{I}+\mathbf{N}(\mathbf{q}=0)]^{-1}$ ，其取值为复平面上虚部为正的若干点，并在 $z\to 0$ 处向实轴进行解析延拓。[29, 30]复平面上这些点之间的距离由

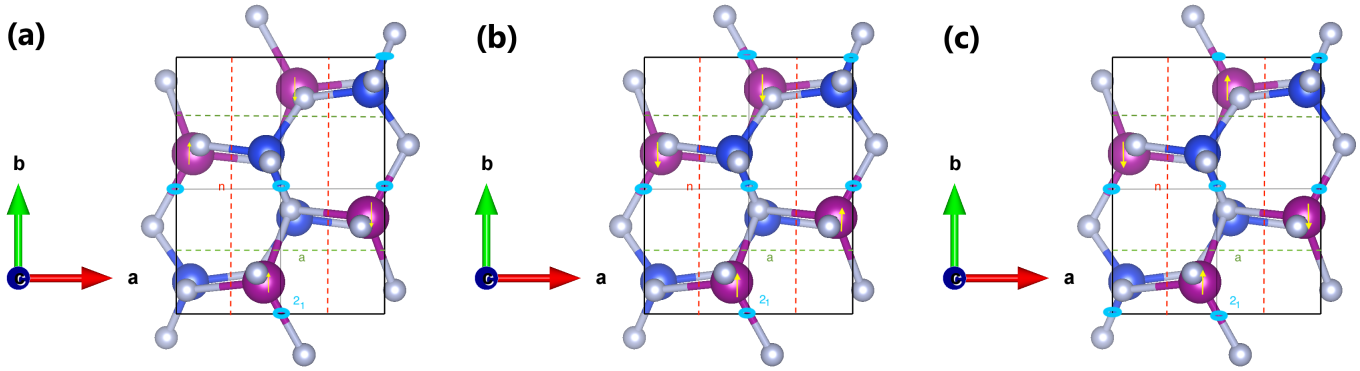

图1：锰原子的晶体结构和磁序；洋红色为锰，蓝色为硅或锗，灰色为氮；滑移镜面n （红色虚线）包含沿 $b/2$、$c/2$的滑移，滑移镜面 a （绿色虚线）包含沿 $a/2$的滑移，青绿色椭圆 2_1 表示沿 z的螺旋轴；黄色箭头表示自旋；（a）$Pna'2'_1$，（b）$Pn'a2'_1$，（c） $Pn'a'2_1$。

参数 ϵ 设定；近似是否足够准确，则依据以下要求判断：逆的虚部相较于实部应足够小，并且对于靠近$\mathbf{q}$=0的点，解析延拓与直接计算所得的逆应当一致。随机相位近似方法需要采用精细的$\mathbf{q}$-网格，以充分采样$\mathbf{q} \to 0$附近的区域。对于每个子晶格 $G_{aa}(z)$，使用Rusz等人 [29] 提出的四点解析延拓$f(0) = 4f(i\epsilon) - f(2i\epsilon) - f(\epsilon + i\epsilon) - f(-\epsilon + i\epsilon)$。

III. 结果

A. 磁序和总能量差

图1展示了晶体结构中锰原子的三种不同磁构型。图中标出了对称操作，其中需要自旋翻转的对称操作在磁空间群记号中用撇号表示。除这三种反铁磁排列外，我们还考虑了铁磁排列。相对于最低能量 $Pna'2'_1$ 的总能量差列于表I中，这些结果是采用自旋极化密度泛函理论并使用PBEsol交换关联泛函得到的。我们注意到，最低能量构型与Wintenberger等 [9] 和Esmaeilzadeh等 [12]的中子衍射研究一致，但与Kautzsch等 [11]的研究不一致，后者声称磁序为$Pn'a2'_1$。事实上，Wintenberger等 在正文中也将磁群标记为 $Pn'a2'_1$ ，但他们的图显示应为 $Pna'2'_1$。所有研究均同意， 2_1 旋转必须伴随自旋翻转。由于本文计算未包含自旋轨道耦合，因此无法说明自旋相对于晶轴的取向，只能说明不同锰原子上的自旋彼此之间的相对取向。

表 I：不同磁构型的总能量差。

空间群	ΔE (毫电子伏/原子)
MnSiN $_2$	
AFM $Pna'2'_1$	0
AFM $Pn'a'2_1$	31.9
AFM $Pn'a2'_1$	48.2
FM $Pna2_1$	90.6
MnGeN $_2$	
AFM $Pna'2'_1$	0
AFM $Pn'a'2_1$	27.4
AFM $Pn'a2'_1$	42.4
FM $Pna2_1$	76.5

B. 能带与对称性分析

在交替磁体中，任意 k 处的能带并非自旋简并。然而，对于小群包含至少一个与翻转自旋的自旋空间群操作的点群部分共有元素的 k，仍然存在简并。此外，由于不存在净磁化强度，我们还需要考虑时间反演对称性。正交晶系布里渊区的不可约部分是一个矩形盒，其顶点为 $\Gamma(0,0,0)$、$X(\pi/a,0,0)$、$Y(0,\pi/b,0)$、$S(\pi/a,\pi/b,0)$、$Z(0,0,\pi/c)$、$U(\pi/a,0,\pi/c)$、$T(0,\pi/b,\pi/c)$、$R(\pi/a,\pi/b,\pi/c)$。对于ΓXYS 平面上的任意点，二重旋转会将 k 变为 –k，而二者通过时间反演相关；时间反演会将自旋向上变为自旋向下。因此，对于这些点中的所有点，只要自旋群包含 $2'_1$，能带仍保持自旋简并。同样，对于 $ZURT$ 平面上的任意点， $k_x \to -k_x$、$k_y \to -k_y$和 $k_z = \pi/c$ 在 C_{2z} 操作下保持不变，但通过倒格矢 $(0,0,2\pi/c)$ 与 $k_z = -\pi/c$ 等价，因此变换后的 k 与–k 等价，这意味着波函数的空间部分变为其复共轭。再结合与 $2'_1$ 相关联的自旋反转，这意味着该区域中的能带

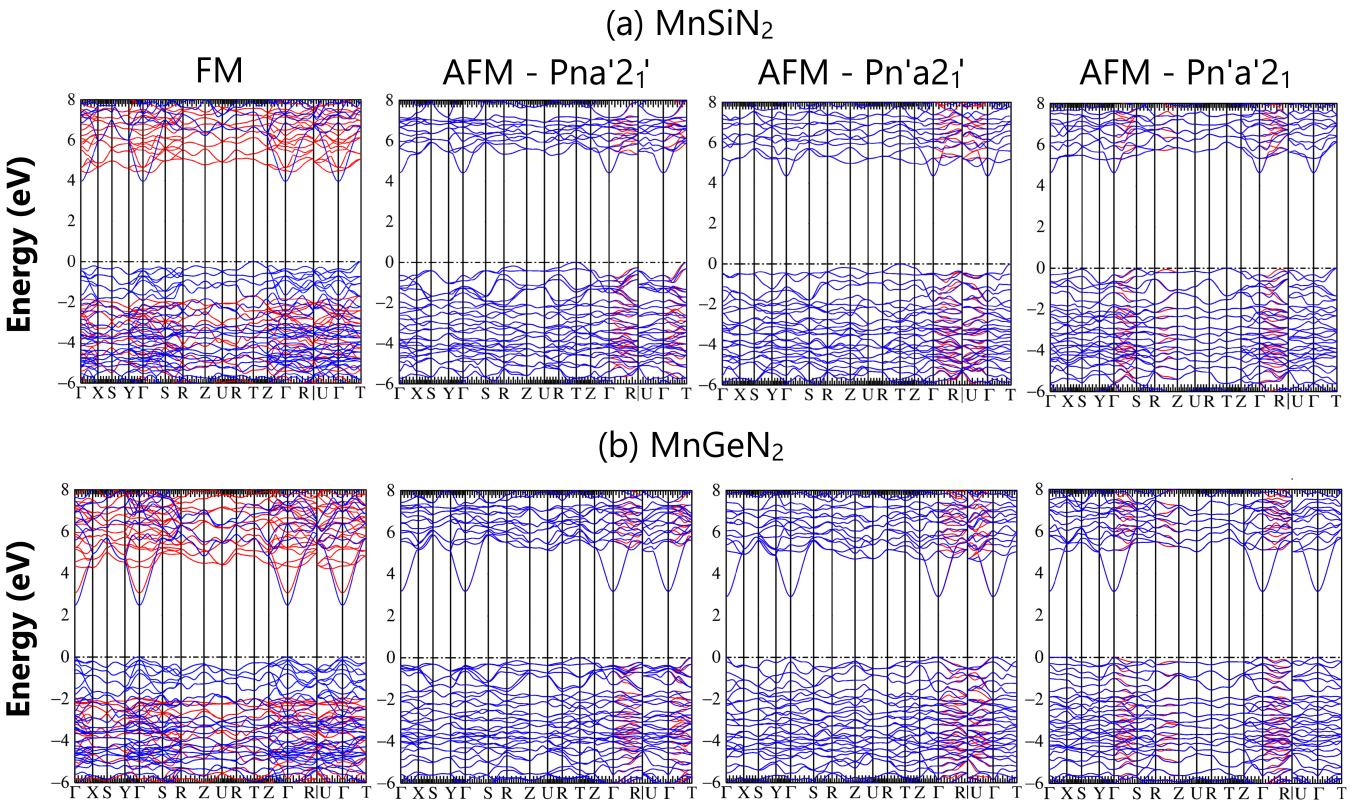

图 2：QSGW 近似下（a）$MnSiN_2$ 和（b）$MnGeN_2$ 的能带，按以下顺序绘制：铁磁 $Pna2_1$和反铁磁 $Pna'2'_1$、$Pn'a2'_1$、 $Pn'a'2_1$。自旋向上能带以蓝色显示，自旋向下能带以红色显示。

$ZURT$ 平面中的能带在磁群通过时间反演对称性包含 $2'_1$ 时保持简并。此外，对于$Pna'2'_1$ ， ΓZXU 平面上的任意点都位于垂直于**b**的镜面 m_y 内，因此这些点在该镜面对称操作下变换为自身，而该操作也会翻转自旋。由于 **k** 群与集合 $C_{2z}\{E, m_x\}$ 之间具有这一共同的对称操作，该平面中的能带必然保持自旋简并。这里，$\{E, m_x\}$ 是点操作的子群，包括单位操作和空间群的 n 滑移镜面；后者在不进行自旋翻转的情况下保持晶体不变，而 C_{2z}是绕 z 轴的二重旋转，它与实空间中对应于 a-滑移镜面的 $C_{2z}m_x = m_y$ 一起构成自旋群中要求翻转自旋的操作。因此，例如沿着 ΓU ，能带应保持自旋简并；但沿着 ΓT ，对于 $Pna'2'_1$，能带可以发生分裂。限定不可约布里渊区的任何高对称线都位于至少一个具有自旋简并的平面内。然而，对于 ΓR 这类完全没有对称性的通常方向，除端点外，能带可以发生分裂。类似的考虑也适用于其他反铁磁构型。还应注意，对于 $XSUR$平面上的点，**k** 群包含**k** m_x ，因为该操作会将其变换到一个通过倒格矢相关的点。因此，如果磁空间群中存在 n' ，则 $XSUR$ 中的能带在任何位置都保持自旋简并。同样

表II：保持自旋简并的**k**平面列表。

	ΓXSY	ΓXUZ	ΓYTZ	$ZURT$	$XSUR$	$YSTR$
$Pna'2'_1$	yes	yes	no	yes	no	yes
$Pn'a2'_1$	yes	no	yes	yes	yes	no
$Pn'a'2_1$	no	yes	yes	no	yes	yes

如果有 a'，则沿 $YSTR$ 的能带是自旋简并的。三种反铁磁结构中预期保持自旋简并的**k** 已汇总于表II中。

铁磁构型和三种反铁磁构型的能带如图 2 所示，证实了对沿**k** 线保持自旋简并的对称性分析。例如，对于 $Pna'2'_1$ ，我们可以看到沿 $\Gamma XSY\Gamma SRZURTZ$和ΓU 存在自旋简并，但沿 ΓR、 ΓT 则不存在，那里会发生自旋劈裂。 $Pn'a2'_1$ 的能带结构也沿 $\Gamma XSY\Gamma SRZURTZ$保持自旋简并，但此时沿 ΓT的能带简并，而沿 ΓU则不简并。对于 $Pn'a'2_1$，能带沿 ΓS 和 ZR表现出自旋劈裂。在铁磁情形下，多数自旋能带与少数自旋能带之间存在较大的劈裂，其中价带顶部的能带具有多数自旋，而低能导带则主要具有

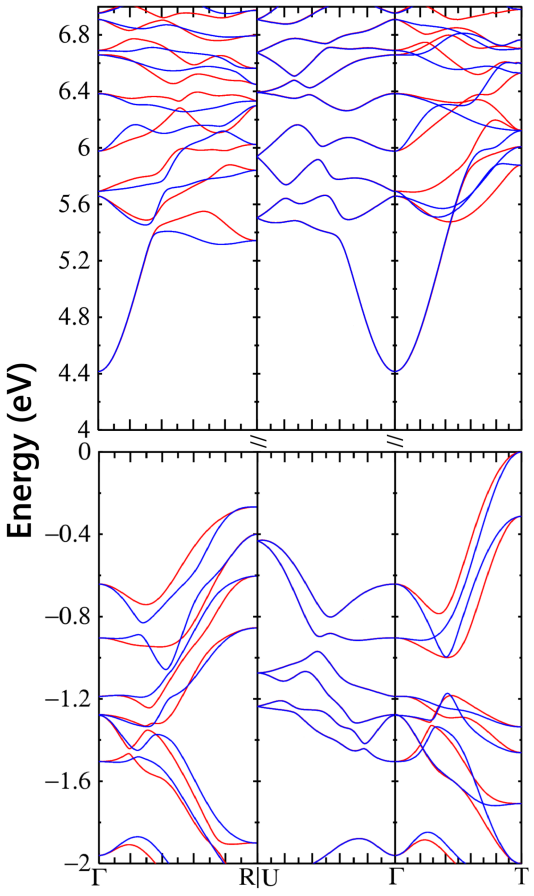

图3：放大查看 $Pna'2'_1$ $MnSiN_2$能带的价带最大值和导带底。多数自旋能带以蓝色表示，少数自旋能带以红色表示。价带沿 ΓR 方向的最大分裂为120 meV，沿 ΓT 方向的最大分裂为150 meV。

少数自旋，但最低带隙仍位于 Γ处的多数自旋电子之间。

带隙汇总于表 III 中。可以看出，除 $Pn'a'2_1$ 外，所有情况下带隙均为间接带隙，价带最大值（VBM）位于 T，导带底位于 Γ；在 $Pn'a'2_1$ 中，VBM 位于 S，而 RZ 之间的能量仅略低。最低的直接带隙出现在 Γ。然而，$MnSiN_2$ 的 PBEsol 计算结果并非如此。这是因为在 QSGW 计算中，带隙不仅增大，少数自旋的锰-3d态也上移至高于类似硅-s的导带底的位置，即 Γ。在 $MnGeN_2$，中，能量更低的锗-s能级使得即使在 PBEsol 密度泛函理论计算中，导带底也位于 Γ。PBEsol 中的 ΓT 间接带隙为 1.587 eV，而 Γ 处的直接带隙为 2.280 eV。因此，带隙的自能修正约为 2.85±0.02 eV。通常，由于屏蔽被低估，QSGW^{RPA} 中这一数值会被高估 ∼ 20 %。这会使带隙降低约 0.6 eV。因此，我们估计 $Pna'2'_1$ 构型的间接带隙为 3.8 eV，直接带隙为 4.4 eV。对于 $Pna'2'_1$ 情况，使用括号中给出的 QSGW^{BSE}，

表 III：$MnSi(Ge)N_2$ 在 QSGW （eV）中的带隙。$Pna'2'_1$ 括号中的数值是在 QSGW^{BSE}内获得的带隙。铁磁构型的两个带隙均来自多数自旋能带。

自旋群	间接（$T \to \Gamma$）	直接（$\Gamma \to \Gamma$）
$MnSiN_2$		
$Pna'2'_1$	4.418 (4.151)	5.058 (4.793)
$Pn'a2'_1$	4.355	4.826
$Pn'a'2_1$	4.640	4.966
铁磁 (↑↑) $Pna2_1$	3.965	4.352
$MnGeN_2$		
$Pna'2'_1$	3.178 (2.983)	3.544 (3.359)
$Pn'a2'_1$	3.102	2.905
$Pn'a'2_1$	3.345	3.147
铁磁（↑↑） $Pna2_1$	2.751	2.479

但由于纳入的能带数量有限，我们发现带隙减小幅度稍小，约为 ∼0.2–0.3 eV。

图3展示了 $Pna'2'_1$ $MnSiN_2$价带最大值和导带底附近的放大图。可以看到，沿主要的 ΓR 和 ΓT 线，顶部价带的交错磁自旋劈裂约为 0.1 eV（约 120 meV 和 150 meV），但在 Γ附近，只有在价带最大值以下约 0.8 eV 处才会出现。对于 $MnGeN_2$，，价带劈裂的量级相同，沿 ΓT达到约 180 meV 的最大值。类似地，在导带中，劈裂仅出现在导带底以上约 1 eV 处。遗憾的是，这限制了它们对电子输运性质的影响。只有对于 p 型掺杂材料，才可能观察到价带最大值以下能量处等能面的自旋劈裂效应。

在图4中，我们展示了 ΓYTZ 平面内低于费米能 $Pna'2'_1$ eV处$_2$$MnGeN_2$的等能面等高线图。如预期所示，我们看到一个椭球形等能面的截面，但对于自旋向上和自旋向下能带，该椭球分别沿相反方向偏离晶轴发生旋转。在点 T 处，通过将椭球形等能面拟合到 T 附近的一组随机k点，计算得到了有效质量张量。对于自旋向上和自旋向下，其主值分别为 $m_x = 3.725 \mp 0.012$、$m_y = 0.811 \pm 0.012$和 $m_z = 0.465 \pm 0.12$，主轴垂直于所选平面，或沿 k_x 方向；按主值降序排列，它们分别从 TZ 或 y方向朝向 R、 $\pm 12°$ 和 $\pm 78°$ 。沿 TR 方向的质量非常大，并且根据对称性，自旋向上和向下时相等，这表明等能面几乎呈圆柱形。对于正交晶系对称性，预计质量张量的主轴应沿晶体方向。对于 x 方向确实如此，该方向对应于镜面n_x，其在不发生自旋反转的情况下仍是有效的对称操作。然而， y 和 z 方向分别对应于 a'_y 和 $2'_1$ ，需要进行自旋翻转。自旋向上和自旋向下等能线的平均确实会形成一个主轴沿 TZ和 TY的椭圆，但其中的

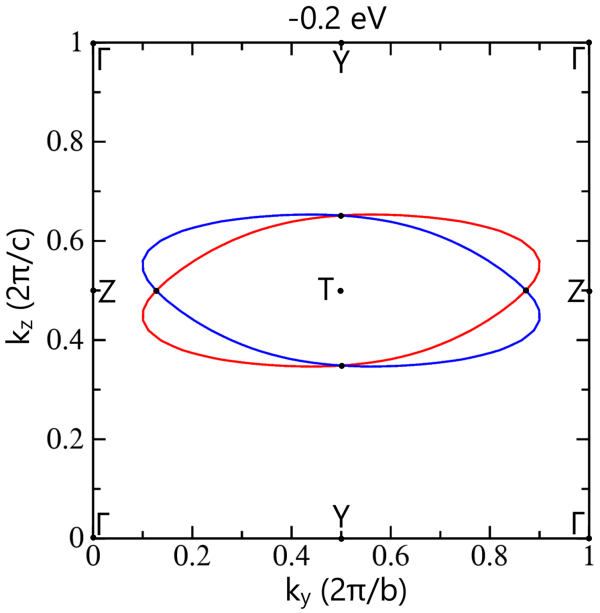

图4： $Pna'2_1'$ $MnGeN_2$ 的价电子能带以等高线图的形式展示，表明存在 d波交替磁性。在 ΓYTZ 平面上截取一平面切片，该平面位于费米能级以下 0.2 eV， T 位于其中心。坐标轴标记参数化为 $[0,1]$ ，以适应沿 k_y （水平）和 k_z （垂直）方向相邻两个晶胞之间从 Γ 到 Γ 的总距离。

各自旋等能面会偏离这些方向发生旋转，因此 TZ和 TY 方向是节点方向。图4证实，在 $T\Gamma$ 与朝向下一个晶胞、沿 $[01-1]$ 方向的正交方向$T\Gamma'$之间，自旋劈裂会反转符号；具有两条节点线的这一图样意味着，就略微p型掺杂材料的费米面而言，我们可以将该材料归类为 d波交替磁体。

C. 磁矩

每个锰原子的磁矩列于表 IV。锰磁矩接近半填充 d 壳层自旋 $S=5/2$ 的预期值，并且可以看出，在铁磁情形下磁矩最大。在氮原子上诱导出的磁矩很小，但大于硅原子或锗原子上的磁矩，这与氮原子是磁性锰原子的最近邻以及它们的磁矩向氮原子延展相一致。对于这两种材料，反铁磁 $Pna'2_1'$ 结构中，交替自旋向上和自旋向下的锰原子所具有的磁矩最小，相较于其他反铁磁结构和铁磁结构而言。铁磁结构的每个晶胞总磁矩为 20 μ_B，而所有反铁磁情形在收敛循环结束时均得到 0 μ_B 。

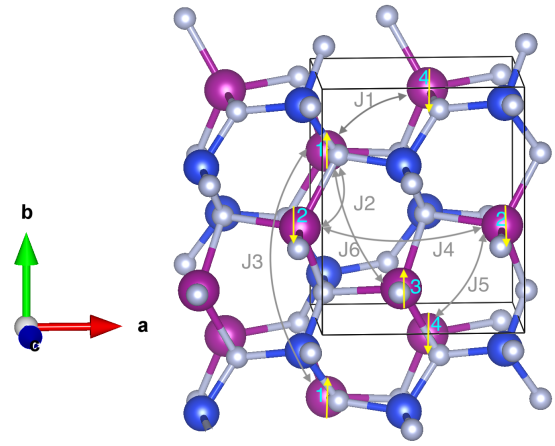

图5：晶胞中的原子标记及交换相互作用。表 V列出了从（χ^{0+-}）$^{-1}$中提取的交换相互作用大小。

D. 交换相互作用与 N´eel 温度

$Pna'2_1'$ 中的主要交换相互作用列于表 V，其位置如图 5 所示；图 6 则展示了晶胞中每对锰原子的交换相互作用随距离的变化。可以看出，最大的反铁磁（即 负）交换相互作用发生在晶胞中的原子 1 和原子 4 之间，它们通过 a' 操作相连；其次是原子 1 和原子 2 之间的相互作用，它们通过 $2_1'$ 相互作用相连，因而确实以反铁磁方式耦合。原子 1 与原子 3 之间，以及相邻晶胞中的原子 1 与原子 1 之间的相互作用也属于反铁磁相互作用，但弱得多。即使从铁磁参考态出发，也能发现原子 1 与原子 4 以及原子 1 与原子 2 之间的强反铁磁相互作用，因此可据此预测反铁磁磁序，这与总能量结果一致。此外，锰与其他非磁性锗（硅）原子、氮原子$_1$, 和氮原子$_2$, 之间的交换相互作用，以及它们彼此之间的相互作用，都完全可以忽略；因此，在自旋波和临界温度计算中不考虑这些相互作用。

由这些交换相互作用得到的平均场 N´eel 温度，$MnSiN_2$ 为 423 K，$MnGeN_2$为 339 K。对于 $MnSiN_2$, ，这一结果与 443 K [11], 453 K [9], 442K [12]的实验值非常接近，但这在一定程度上可能是误差相互抵消所致。对于自旋为 5/2 的系统，量子修正（$S+1$）$/S=1.4$会使估算值升至 592 K；不过，平均场近似往往会以相近的幅度高估临界温度。对于 $MnGeN_2$ ，其实验值仅略低于 $MnSiN_2$ 在 448 K [10]时的实验值。使用随机相位近似 [27–29] ，将磁矩视为经典矢量并采用 a $50\times50\times50$ q 网格时，我们得到 $MnSiN_2$ 230±10 K, 并应用解析延拓——

表 IV：磁矩　　各磁构型中每个原子球内的大小（单位为 μ_B）。数值括号内的数值为球外的贡献。N_1 表示位于硅（锗）上方的氮，N_2 表示位于锰上方的氮。

结构	Mn	Si	N_1	N_2
		$MnSiN_2$		
$Pna'2'_1$	4.549（4.737）	0.001	0.005（0.007）	0.011（0.015）
$Pn'a2'_1$	4.596（4.817）	0.0016	0.025（0.064）	0.013（0.017）
$Pn'a'2_1$	4.580 (4.791)	0.0006	0.011 (0.015)	0.023 (0.053)
铁磁 $Pna2_1$	4.695 (4.889)	0.0268	0.035 (0.082)	0.036 (0.072)
		$MnGeN_2$		
	Mn	Ge	N_1	N_2
$Pna'2'_1$	4.500 (4.746)	0.0011 (0.0032)	0.002	0.0014 (0.0059)
$Pn'a2'_1$	4.539 (4.811)	0.002	0.025	0.0013 (0.0037)
$Pn'a'2_1$	4.526 (4.791)	0.0003 (0.0006)	0.0032 (0.0034)	0.021
铁磁 $Pna2_1$	4.568 (4.867)	0.035	0.034	0.035

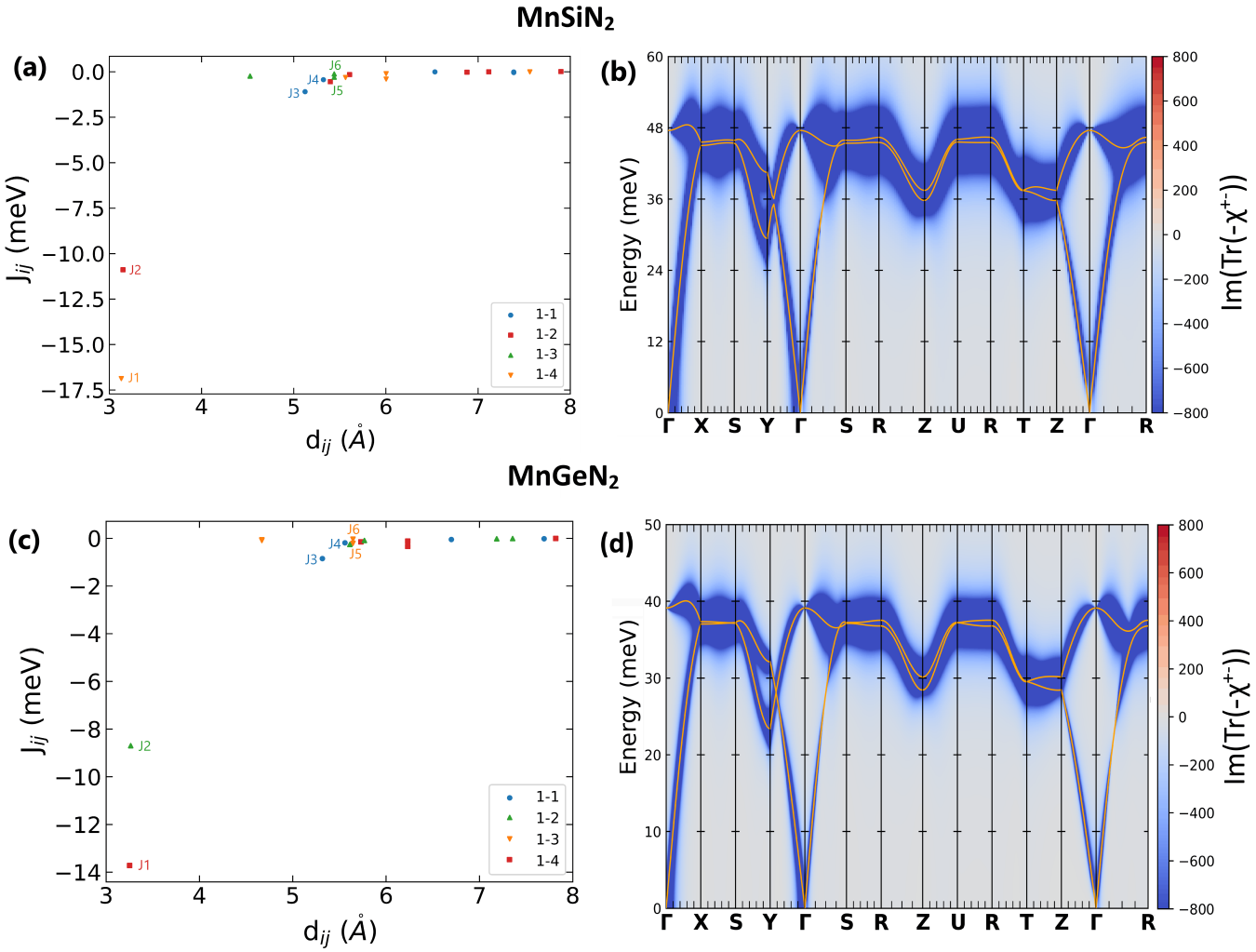

图 6：展示了（a）$MnSiN_2$, 和（c）$MnGeN_2$的交换相互作用 J_{1j}（单位：meV）随距离 d_{1j}（单位：$^{\circ}$A）的变化；数值见表 V，Js 的标记见图 5。（b）$MnSiN_2$, 和（d）$MnGeN_2$ 的自旋波色散也一并展示，其中橙色曲线由**氮(q)**矩阵 9 的本征值得出，热图背景显示了动态 $-\chi^{+-}$(**q** ω) 的迹的虚部。 χ^{+-}(**q** ω) 的峰值与自旋波能量相吻合，最大值分别沿 ΓX 出现在 ~ 50 meV 和 ~ 40 meV 处。

表 V：MnSi(Ge)N_2 中的交换相互作用 J_{ij}（$\mathbf{d}$）。连接原子 i 和 j 的矢量$\mathbf{d}$ 以笛卡尔坐标表示，且 d=|$\mathbf{d}$| 的单位为 ˚Å。

位点	位点	$\mathbf{d}$	d	name	J (meV)
		MnSiN $_2$			
1	4	(2.661,-1.647,0.000)	3.130	J_1	-16.94
1	2	(0.855, 1.619, 2.561)	3.148	J_2	-10.94
1	1	(0,0,5.123)	5.123	J_3	-0.92
1	1	(5.322,0,0)	5.322	J_4	-0.31
1	3	(-1.806,3.266,-2.561)	4.526	J_5	-0.25
1	4	(-1.806,3.266,2.561)	4.526	J_6	-0.24
		$MnGeN_2$			
1	4	(2.780,-1.688,0.000)	3.252	J_1	-13.72
1	2	(0.905, 1.662, 2.758)	3.345	J_2	-8.70
1	1	(0,0,5.317)	5.317	J_3	-0.85
1	1	(5.560,0,0)	5.560	J_4	-0.19
1	3	(-1.874,3.350,-2.658)	4.669	J_5	-0.09
1	4	(-1.874,3.350,2.658)	4.669	J_6	-0.06

Rusz等人 [29] 提出的方法，以避免$[N^{-1}(\mathbf{q})]_{aa}$ 在$\mathbf{q} = 0$ 处的发散，其 ϵ 约为 5 K。在该数值下，我们得到了与省略$\mathbf{q} = 0$ 点相同的结果，并且相应格林函数的虚部与实部之比约为 10^{-4}。将$\mathbf{q}$点划分数加倍后，所得结果基本相同，表明已实现充分收敛。随后乘以整体自旋 $S = 5/2$的量子修正因子，即乘以因子 $7/5 = 1.4$ ，得到 322 K，这给出了临界温度的下限。平均场近似和随机相位近似估计值经量子修正因子缩放后的平均值给出的临界温度为 457 K，与实验观测值一致。

E. 自旋波色散

反铁磁$Pna'2'_1$结构的自旋波色散和动态 ImTr$[-\chi^{+-}(\mathbf{q}\ \omega)]$ 如图 6(b)、(d) 所示。ImTr$[-\chi^{+-}(\mathbf{q}\ \omega)]$ 中的峰对应于位于自旋波本征值处的极点。实线是通过对海森堡哈密顿量采用线性响应方法得到的，其中两种晶体的自旋波能量 $\omega(q)$由本征值方程求得，

$$\det\left\{\omega(\mathbf{q})\delta_{ab}\frac{1}{2S_a} - \frac{1}{S_a}\tilde{J}^{\mathcal{H}}_{ab}(\mathbf{q})\frac{1}{S_b}\right\} = 0 \qquad (13)$$

其中，

$$\tilde{J}^{\mathcal{H}}_{ab}(\mathbf{q}) = J^{\mathcal{H}}_{ab}(\mathbf{q}) - \delta_{ab}\frac{1}{S_a}\left(\sum_k J^{\mathcal{H}}_{ac}(\mathbf{q}=0)S_c\right), \qquad (14)$$

其中 $2S_i = M_i$ 对于 $i = a,\ b$、M_i 分别表示每个球体的磁矩，而 $J^{\mathcal{H}}_{ab} = J^c_{ab}/|S_aS_b|$ 表示相对于自旋而非单位矢量的交换相互作用。请注意，如果将方程（13）乘以 S_a ，它就与用于通过随机相位近似估算临界温度的 N_{ab} 矩阵相同；但在这里， S_a 是有序基态中每个子晶格的自旋值，而不是自旋的热平均分量。

由于有四个具有磁矩的锰原子，我们得到四条不同的自旋波分支，其中两条具有正频率（ω_1^+、 ω_2^+），两条具有负频率（ω_1^-、ω_2^-）。对于正频率和负频率，低能分支均为声学磁振子，它对应于自旋子晶格的同相进动，并在$\mathbf{q}$ = (0,0,0)处消失（即 Goldstone 模式）；而较高能的光学磁振子则对应于子晶格之间的反相集体进动。图 7(a) 展示了沿$T'\Gamma T$方向的自旋波色散，其中 T'沿相反的 $[0\ -1\ -1]$方向，包括正频率分支 ω_1^+、 ω_2^+以及负频率分支的绝对值 $|\omega_1^-|$、 $|\omega_2^-|$。在反铁磁体中，整个布里渊区内的负模式应与正模式大小相等、符号相反。然而，在交替磁体中，对应于右手和左手磁振子（即 绕晶体净磁化轴逆时针与顺时针进动）的正、负分支沿某些波矢方向不必互为镜像，这种现象称为手性对称性破缺 [5–7]。在忽略长程偶极相互作用和相对论效应的情况下，我们的计算预测，对于图 7(b)、(c) 所示的 MnSiN，分裂最大值为 ± 0.57 meV；对于 MnGeN，在 T 点附近最大值为 ± 0.51 meV。产生较大分裂的其他显著 q方向是指向Z(0,0,1)和 R(1,1,1)点的方向，在 MnSiN 中，分裂大小分别为 ± 0.33 meV 和 ± 0.25 meV。

F. 光学性质

基于 QSGW^{BSE}能带结构，本文分别采用独立粒子近似（IPA）和 BSE 方法，计算了锰硅氮$_2$ 和锰锗氮$_2$在反铁磁$Pna'2'_1$ 构型下的光学介电函数。IPA 方法不包含局域场效应和电子-空穴相互作用效应，而 BSE 方法则同时包含这两种效应。介电函数 $\varepsilon_2(\omega)$虚部的结果如图 8 所示。图中，IPA 结果采用较大的k网格，以清楚显示直接带隙处的起始位置；另一方面，BSE 结果采用较粗的 $6 \times 6 \times 6$ 网格。可以看到，光谱明显红移，并且在直接带隙起始位置以下出现了束缚激子。锰硅氮$_2$ 和锰锗氮$_2$的介电函数有很大差异：在锰锗氮$_2$ 中，带隙起始位置以上 3.5 eV 至约 5 eV 之间出现一个平坦区域，这与最低导带在该区域的强色散有关。高于这一能量后，新的能带开始参与。在锰硅氮$_2$ 中，靠近 Γ 的最低导带仅在狭窄的能量范围内低于一组相当平坦的能带，这些能带与空的锰 3d 能带相关——

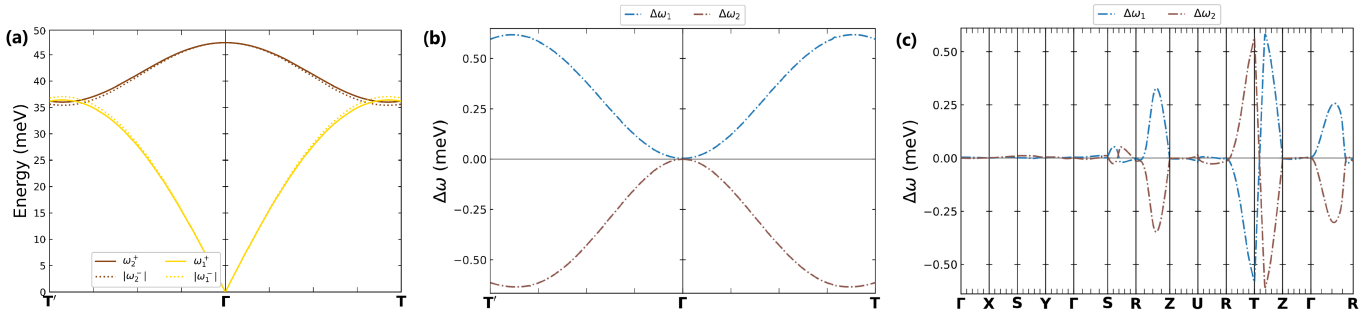

图 7： $Pna'2'_1$ $MnSiN_2$中的手性磁振子劈裂：(a) 沿 $T'\Gamma T$的正（实线）分支和负分支绝对值（虚线）的自旋波色散，单位为 meV。棕色所示的 ω_2是高于 Goldstone 模式的高能自旋波， ω_1 以黄色表示。沿着 (b) $T'\Gamma T$和 (c) 完整对称线，展示了 $i = 1, 2$ 中正、负自旋波$\Delta\omega_i = \omega_i^+ - |\omega_i^-|$之差，单位为 meV。 ω_1 和 ω_2 的最大劈裂均约为 0.57 meV。

表 VI：QSGW^{BSE} 中 $Pna'2'_1$ 结构在 Γ处相对于价带最大值的对称性标记能级，列出了最低的三个导带和最高的六个价带。列标题 e或 o表示相对于 m_x 镜面的偶对称或奇对称。

能级	对称性	能量（eV）
$MnSiN_2$		
导带底+2	e	5.9756
导带底+1	o	5.9497
CBM	e	4.7927
VBM	o	0
价带顶-1	e	-0.2399
价带顶-2	e	-0.5245
价带顶-3	e	-0.6270
价带顶-4	o	-0.6303
价带顶-5	o	-0.8685
$MnGeN_2$		
导带底+2	o	5.7895
导带底+1	e	5.6953
CBM	e	3.3587
VBM	e	0
价带顶-1	o	-0.0321
价带顶-2	e	-0.1364
价带顶-3	o	-0.1546
价带顶-4	e	-0.2691
价带最大值-5	o	-0.9026

这些能带与空的锰 3d 能带相关，且只在狭窄的能量范围内低于它们，因此光学介电函数在直接带隙起始位置以上约 0.5 eV 处便迅速上升。对于$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ 和$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ 偏振，我们在直接带隙以下看到了激子峰，但它们位于间接带隙以上；而对于$\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ 偏振，则没有观察到明显的激子峰。相比之下，在锰锗氮$_2$, 中，三种偏振下的直接带隙以下均出现尖锐的激子峰，其中能量最低的对应$\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$偏振。然而，这些激子峰仍位于间接带隙以上。也可能存在间接带隙激子，但由于我们在此采用的未包含声子介导的光学跃迁，并且我们的 BSE 方法仅包含垂直跃迁的混合和电子屏蔽。严格来说，反铁磁 $Pna'2'_1$ 中唯一保留的对称性是镜面 n_x，因此态相对于该镜面可以是偶对称或奇对称。这不足以完全解释光谱的偏振依赖性，因为 z 和 y 偏振均为偶对称，而 x 相对于该镜面为奇对称。事实上，我们发现同一个激子可以同时具有 y 和 z 振子强度；对于这个自旋分辨哈密顿量，我们无法根据 C_{2v} 群的不可约表示对其来源能带进行分类。

带隙附近能带的对称性标记及其跃迁能量列于表 VI，最低的几个激子本征值及其相对于第一个亮态的振子强度、偏振，以及其来源能带（具有相应对称性）列于表 VII。图 8 中 BSE 结果显示的、位于直接带隙以下的激子峰与表 VII 所列结果一致；然而，展宽效应妨碍了对不太显著的卫星峰的识别。图 9(a)(b) 显示了前两个激子 $\lambda = 1$，2 的$\mathbf{k}$空间激子权重$W_{c(v)\mathbf{k}} = \sum_{v(c)} \left|A^{\lambda}_{vc\mathbf{k}}(\mathbf{q})\right|^2$。这两个激子源自（a）$MnSiN_2$, 和（b）$MnGeN_2$中最高的两条价带到导带底的跃迁。

可以看到，$MnGeN_2$中能量最低的激子位于 3.101 eV，在光偏振$\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$时出现。这与价带顶相对于 n_x 具有偶对称性相符，导带底也具有偶对称性。类似地，第二个激子在偏振$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ 时出现，它源自具有奇对称性的价带。表 VII 列出了最低的 5 个激子分别源自哪些带边；可以看出，它们的束缚能大致相同，且基本都源自 Γ处的带边，并局域于$\mathbf{k}$空间中，因此属于类 Wannier 激子。

$MnSiN_2$ 中的情况则大不相同。低-

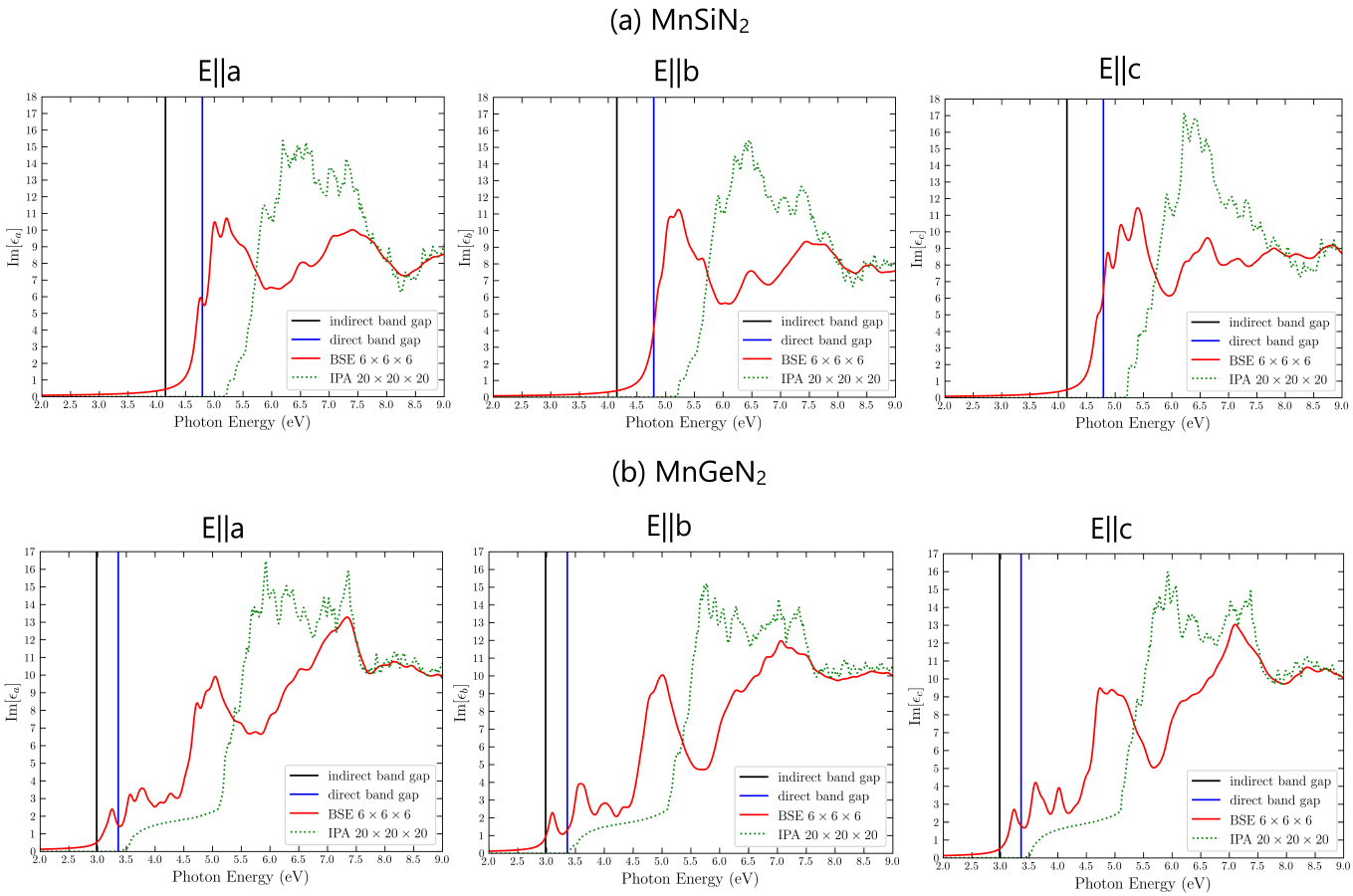

图 8：分别展示了平行于**a**、**b**、**c** 轴的介电函数虚部的三个分量，其中（a）为 $MnSiN_2$ ，（b）为 $MnGeN_2$。使用 BSE 方法获得的数据以红色实线表示。计算采用了一个 $6 \times 6 \times 6$ **k**点网格，展宽参数为 $\eta = 0.005$ Ry（如公式 4 所示）。二粒子核包含来自 6 条价带和 3 条导带的跃迁矩阵元。采用更精细的 $20 \times 20 \times 20$ **k**点网格且不使用任何展宽因子的独立粒子近似（IPA）结果（如公式 2 所示）以绿色点线表示。黑色竖线表示 QSGW^{BSE} 内从 T 到 Γ 的间接带隙位置，而蓝色竖线表示从 Γ 到 Γ 的最小直接带隙位置。

表 VII：该表列出了激子、能带起点、激子本征值（E^λ）、相对于第一个明亮激子的振子强度（S^λ）、若为明亮激子则给出的偏振（$\hat{e}$）、相应价带相对于 m_x的对称性（偶或奇）、 Γ 点处的能带能量（$\epsilon_c - \epsilon_v$）以及激子束缚能（E_B）。所有结果均通过包含六条价带与三条导带之间矩阵元的 $6 \times 6 \times 6$-网格BSE计算获得，能量单位为eV。

λ	原点	E^λ	S^λ	$\hat{e}$	对称性位于 Γ	$\epsilon_c - \epsilon_v$	E_B
		$MnSiN_2$					
1	价带最大值(Γ)→导带底(Γ)	4.484	0	dark	o	4.793	0.309
2	价带最大值($TZUR$)→导带底($TZUR$)	4.682	1.00	z	e		
3	价带最大值−1(Γ)→导带底(Γ)	4.712	0.08	y 和 z	e	5.033	0.321
4	价带最大值和价带最大值−1($TZUR$)→导带底($TZUR$)	4.747	1.54	x	o		
5	价带最大值(Γ)→导带底(Γ)	4.847	0.01	x	o	4.793	-0.054
		$MnGeN_2$					
1	价带最大值(Γ)→导带底(Γ)	3.101	1.00	y	e	3.359	0.258
2	价带最大值−1(Γ)→导带底(Γ)	3.131	0.19	x	o	3.391	0.260
3	价带最大值−2(Γ)→导带底(Γ)	3.233	1.12	z	e	3.495	0.262
4	价带最大值−3(Γ)→导带底(Γ)	3.251	0.95	x	o	3.513	0.262
5	价带最大值−4(Γ)→导带底(Γ)	3.362	0.25	y 和 z	e	3.628	0.266

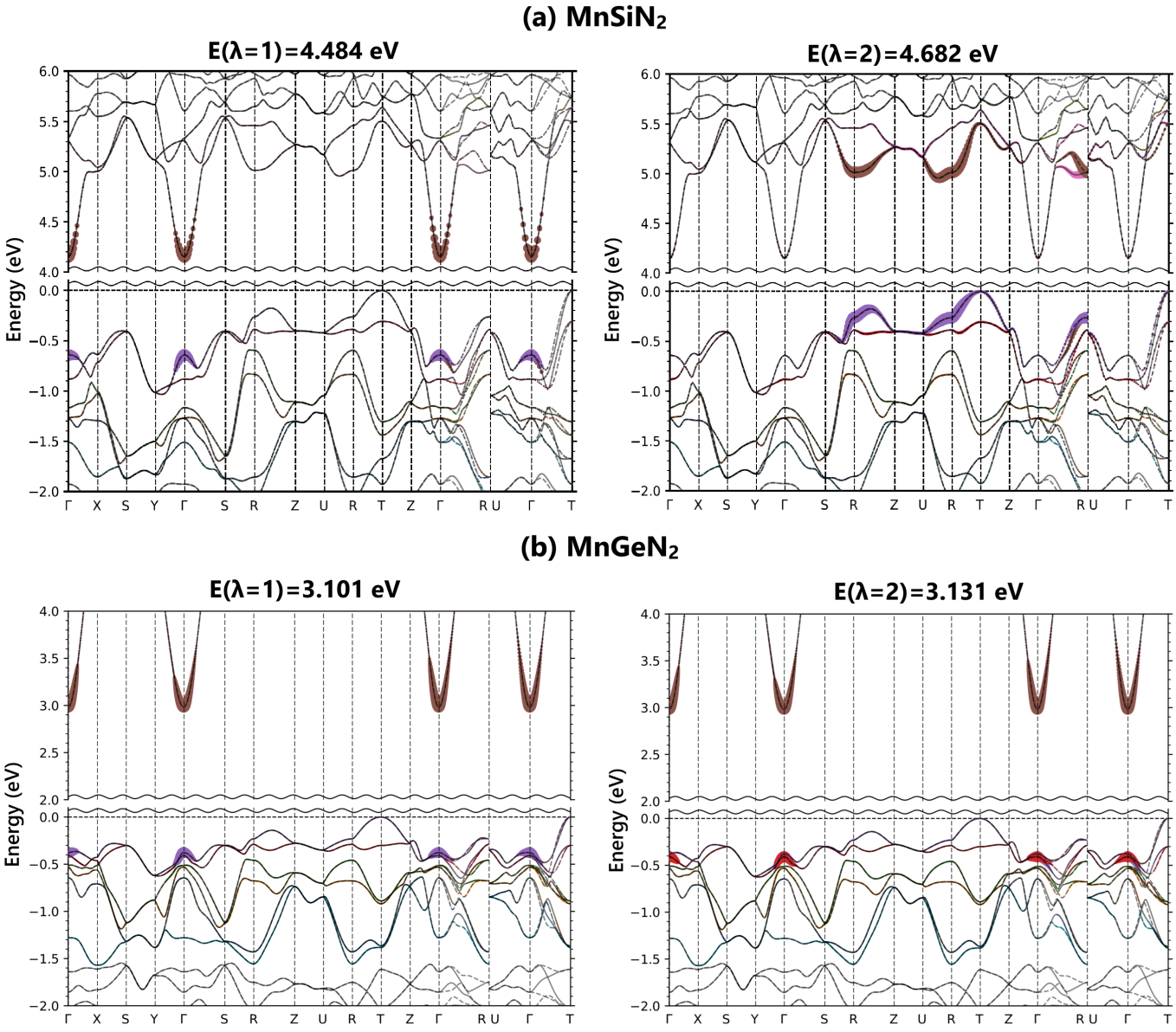

图9：激子波函数权重 $W^{\lambda=1}_{,\ v\ c\ \ \ \ \ \ \ \ ()\mathbf{k}}$ 在(a) $MnSiN_2$ 中，其中 $\lambda=1$ 来自 $\Gamma\to\Gamma$ 的激子呈类Wannier特征，$\lambda=2$ 激子呈类Frenkel特征，分布在布里渊区顶部；在(b) $MnGeN_2$ 中，则由具有 e对称性的导带底以及具有 e和 o对称性的最高两条价带贡献。彩色圆圈的大小按照激子权重进行缩放，不同颜色用于区分不同能带。此处，自旋向上能带以实线表示，自旋向下能带以虚线表示。

4.484 eV处的第一个激子是暗激子，由 Γ处的价带顶和最低导带构成。由于 Γ 处的价带顶具有奇对称性，而导带底具有偶对称性，因此原则上对于 x 偏振它可能是允许的，但矩阵元最终显示其数值可忽略不计。4.682 eV处的第二个激子是亮激子，其偏振沿 z 方向，但其能带分解表明，它源自大范围的k点，而不是源自 Γ点附近。因此，预计它在实空间中更加局域，并且更具弗伦克尔型特征。它源自价带顶和导带底中几乎平行的区域，其中价带中的能带具有氮-p 特征，而导带中的能带具有锰-d 特征。下一个位于4.712 eV处的激子源自 Γ点附近，但来自价带顶−1能带态；该态具有偶对称性，因此对于 y 和 z 偏振是允许的。然而，与激子本征值2相比，它的振子强度小得多。4.474 eV处的激子4再次源自大范围的k 点，并且价带顶的两个能带都有贡献。对于这些激子，我们无法简单地指定单一的带边，因此其束缚能并不明确。对于4.847 eV处的激子5，我们再次得到一个源自 Γ点的激子，但这次是 x偏振。它同样源自价带顶，与激子1相同，但这两个激子的振子强度都相当弱。因此我们看到，在$MnSiN_2$ 中，同时存在万尼尔型和弗伦克尔型电荷转移激子，构成了有趣的混合。需要注意的是，尽管这些激子位于间接带隙之上、严格来说并不处于带隙之内，我们仍将这两个粒子哈密顿量的本征值称为激子。下方5个激子态中每个态的能带权重分解见补充信息[31]。

这里的激子束缚能可能被高估了，因为 BSE计算中只考虑了电子屏蔽，而且在 Γ附近可能需要对布里渊区进行更精细的采样。对于 $MnGeN_2$，前 5 个激子的激子束缚能都约为 0.26 eV，但对k点网格较为敏感。如果假设激子能量随 $1/N_k$线性变化，并从 $3\times3\times3$网格外推到 $6\times6\times6$网格，则外推值为 0.22 eV。然而，在类氢模型中，激子束缚能与 $1/\varepsilon^2$ 成正比，而我们实际上应使用静态介电常数，而不只是电子介电常数。我们尚未计算静态介电常数，但在相关材料中，这一比值通常约为（$\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$）$^2 = 0.3$。因此，我们将激子束缚能的估计值下调至约 0.07 eV。对于 $MnSiN_2$ ，激子束缚能的估算则不太明确，因为最低能量的明亮激子并非典型的万尼尔型激子。由于所有这些激子都位于间接带隙之上，因此可以预期它们会通过与间接带隙以上的连续态相互作用而展宽，严格来说，它们属于激子共振。然而，也可以预期还存在一个具有相近束缚能的额外间接激子。

据我们所知，关于光学吸收的唯一数据来自 [12]。他们测量了14500至30000 cm^{-1} 或1.83至3.72 eV范围内的吸收。他们报告了位于2.726 eV和3.208 eV的峰，并将其归因于锰的内部 $d-d$ 间多重态跃迁。在接近3.7 eV处，他们显示吸收强度急剧上升，但测得的最大值约为2000 cm^{-1}。这是间接吸收边的典型特征；而对于直接激子，我们预期吸收强度为 $\alpha = \omega\varepsilon_2(\omega)/nc$，其中 n是折射率，量级约为 10^4 cm^{-1}。我们的 $\varepsilon_1(\omega = 0)$约为7，对应的折射率为2.65；取$\varepsilon_2$ 约为12时，我们得到最低能量直接激子处的吸收强度量级为 4×10^4 cm^{-1}。预计$MnSiN_2$ 中的最低能量直接激子位于4.79 eV的直接带隙附近，因此超出了 [12]的测量范围。不过，其吸收起始位置约为3.7 eV，与我们计算得到的3.9 eV间接带隙接近。锰上的内部 $d-d$跃迁不属于能带图像、甚至BSE计算的研究范畴；它们对应的是锰 d 基态 ^6S 到激发态多重态 ^4G之间的跃迁，这与洪特规则相符。

IV. 结论

本文介绍了 $MnSiN_2$ 和 $MnGeN_2$ 的第一性原理计算电子能带结构、光学介电函数、磁交换相互作用和自旋波。我们表明，这些材料属于交替磁体，并验证了对每种反铁磁构型中能带自旋劈裂的基于对称性的预测；其中，我们发现 $Pna'2'_1$ 自旋群具有最低总能量。通过平均场估算得到的 N´eel 温度与实验结果符合得很好，表明量子修正与超越平均场修正因子之间存在补偿作用。研究发现，对于硅和锗体系，材料分别具有约 4.4 eV 和 3.2 eV 的较大间接带隙，最低直接带隙分别位于 Γ ，数值为 5.1 eV 和 3.5 eV。自旋劈裂仅沿低对称性方向出现，在导带底附近较小，但在顶层价带的 $T\Gamma$ 和 ΓR 方向上可达到约 0.1 eV。研究表明，自旋劈裂表现为在略低于价带最大值处，自旋向上与自旋向下对应的等能面发生旋转，并将对这些材料在 p 型掺杂下的输运性质产生影响。

致谢

本研究得到美国能源部基础能源科学（DOE-BES）项目资助，项目编号为 DE-SC0008933。计算工作使用了凯斯西储大学高级研究计算核心设施中的高性能计算资源。

数据可用性

支持本文研究结果的数据可公开获取 [22]；可能适用禁运期。

[1] I. Mazin（PRX 编辑部），《物理评论X》12，040002（2022年）。[2] L. ˇSmejkal、J. Sinova 和 T. Jungwirth，《物理评论X》12，040501（2022年）。[3] L. ˇSmejkal、J. Sinova 和 T. Jungwirth，《物理评论X》12，031042（2022年）。[4] L.-D. Yuan、Z. Wang、J.-W. Luo、E. I. Rashba 和 A. Zunger，《物理评论B》102，014422（2020年）。[5] L. ˇSmejkal、A. Marmodoro、K.-H. Ahn、R. Gonz´alez-Hern´andez、I. Turek、S. Mankovsky、H. Ebert、S. W. D'Souza、O. c. v. ˇSipr、J. Sinova 和 T. c. v. Jungwirth，《物理评论快报》131，256703（2023年）。[6] J. Sears、V. O. Garlea、D. Lederman、J. M. Tranquada 和 I. A. Zaliznyak，《物理评论快报》136，226701（2026年）。[7] W. Beida、E. S.a.sıoˇglu、C. Friedrich、G. Bihlmayer、Y. Mokrousov 和 S. Bl¨ugel，npj量子材料 **10**，97（2025）。[8] I. K. Turan、W. R. L. Lambrecht 和 J. Jackson，《物理评论B》112，144443（2025年）。[9] M. Wintenberger、R. Marchand 和 M. Maunaye，《固体通信》21，733（1977年）。[10] M. Wintenberger、J. Guyader 和 M. Maunaye，《固体通信》11，1485（1972年）。[11] L. Kautzsch、A. B. Georgescu、D. Puggioni、G. Kent、K. M. Taddei、A. Reilly、R. Seshadri、J. M. Rondinelli 和 S. D. Wilson，《物理评论：材料》7，104406（2023年）。[12] S. Esmaeilzadeh、U. H¨alenius 和 M. Valldor，《材料化学》18，2713（2006年）。[13] V. K. Lazarov、L. Li、M. Weinert 和 M. Gajdardziska- Josifovska，《显微镜与微量分析》10，516（2004年），https://academic.oup.com/mam/article-pdf/10/S02/516/48102552/mam0516.pdf。[14] M. van Schilfgaarde、T. Kotani 和 S. Faleev，《物理评论快报》96，226402（2006年）。[15] T. Kotani、M. van Schilfgaarde 和 S. V. Faleev，《物理评论B》76，165106（2007年）。[16] L. Hedin，《物理评论》139，A796（1965年）。[17] L. Hedin 和 S. Lundqvist，载于 *Solid State Physics Advances in Research and Applications*，卷 23，由 F. Seitz、D. Turnbull 和 H. Ehrenreich 编，卷（学术出版社，纽约，1969年），第1–181页。[18] D. Pashov、S. Acharya、W. R. Lambrecht、J. Jackson、K. D. Belashchenko、A. Chantis、F. Jamet 和 M. van Schilfgaarde，《计算机物理通讯》，107065（2019年）。[19] B. Cunningham、M. Gruening、D. Pashov 和 M. van ˆ Schilfgaarde，QSGW：在 W（2021 2106 05759）中包含梯形图的准粒子自洽 GW，arXiv：。凝聚态物质与材料科学。[20] B. Cunningham、M. Gr¨uning、D. Pashov 和 M. van Schilfgaarde，《物理评论B》**108**，165104（2023年）。[21] T. Kotani 和 M. van Schilfgaarde，《物理学杂志：凝聚态物质》**20**，295214（2008年）。[22] https://github.com/Electronic-Structure-Group/ Mn-IV-N2。[23] G. Onida、L. Reining 和 A. Rubio，《现代物理评论》**74**，601（2002年）。[24] G. Strinati，《新物理学评论》（1978-1999）**11**，1（1988年）。[25] W. Hanke，《物理学进展》**27**，287（1978年）。[26] M. Rohlfing 和 S. G. Louie，《物理评论B》**62**，4927（2000年）。[27] S. V. Tyablikov，《乌克兰数学杂志》**11**，287（1959年）。[28] H. B. Callen，《物理评论》**130**，890（1963年）。[29] J. Rusz、I. Turek 和 M. Diviˇs，《物理评论B》**71**，174408（2005年）。[30] K. C. Hass、B. Velick´y 和 H. Ehrenreich，《物理评论B》**29**，3697（1984年）。[31] 补充信息可在本出版物的网站上获取，其中给出了与图 9 类似的、表VII中列出的其他激子的能带权重。

附录A：补充材料

图10展示了 $Pna'2'_1$ $MnSiN_2$，的轨道特征加权能带结构，表明价带顶具有N-p特征，导带最低点在 Γ 处具有Si-s 特征，但在布里渊区的大部分区域具有Mn-d 特征。图11(a)展示了主论文表 VII 中定义的 $MnSiN_2$ 中激子3、4、5的激子能带权重，图11(b)展示了 $MnGeN_2$中激子3、4、5的激子能带权重。

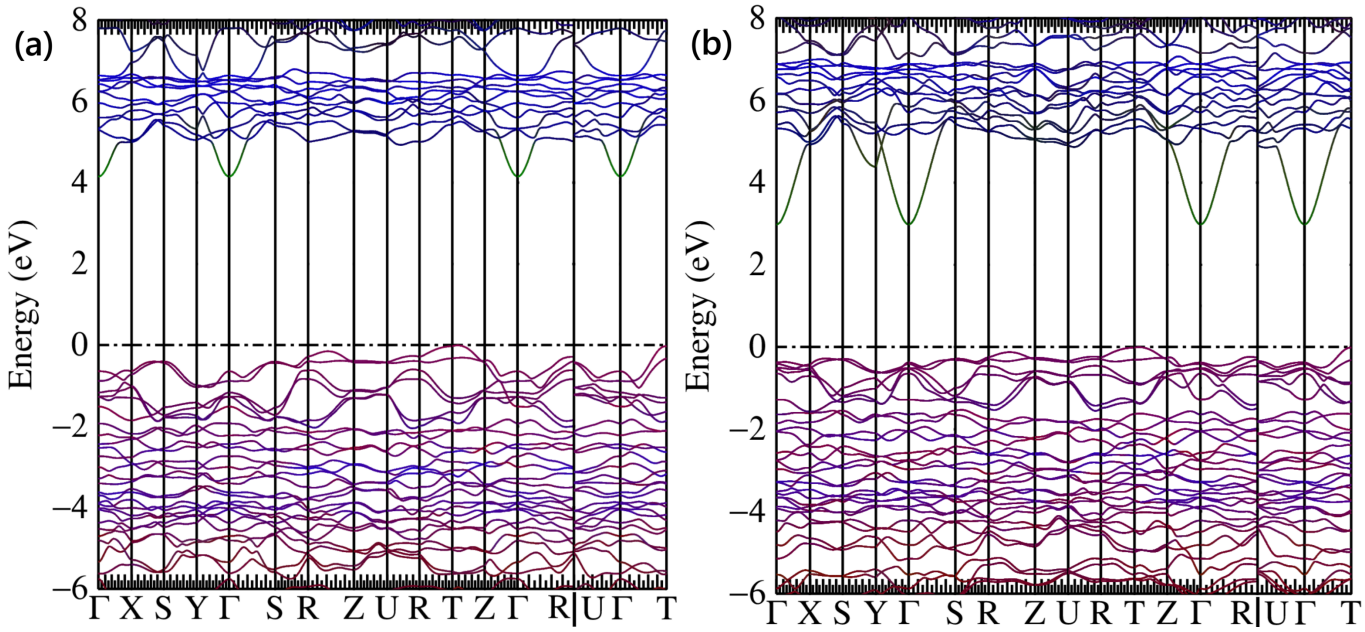

图10：在（a）$MnSiN_2$ 和（b）$MnGeN_2$中，按照其轨道特征着色的多数自旋能带。Mn-d轨道显示为蓝色，Si（Ge）-s轨道显示为绿色，N-p轨道显示为红色。

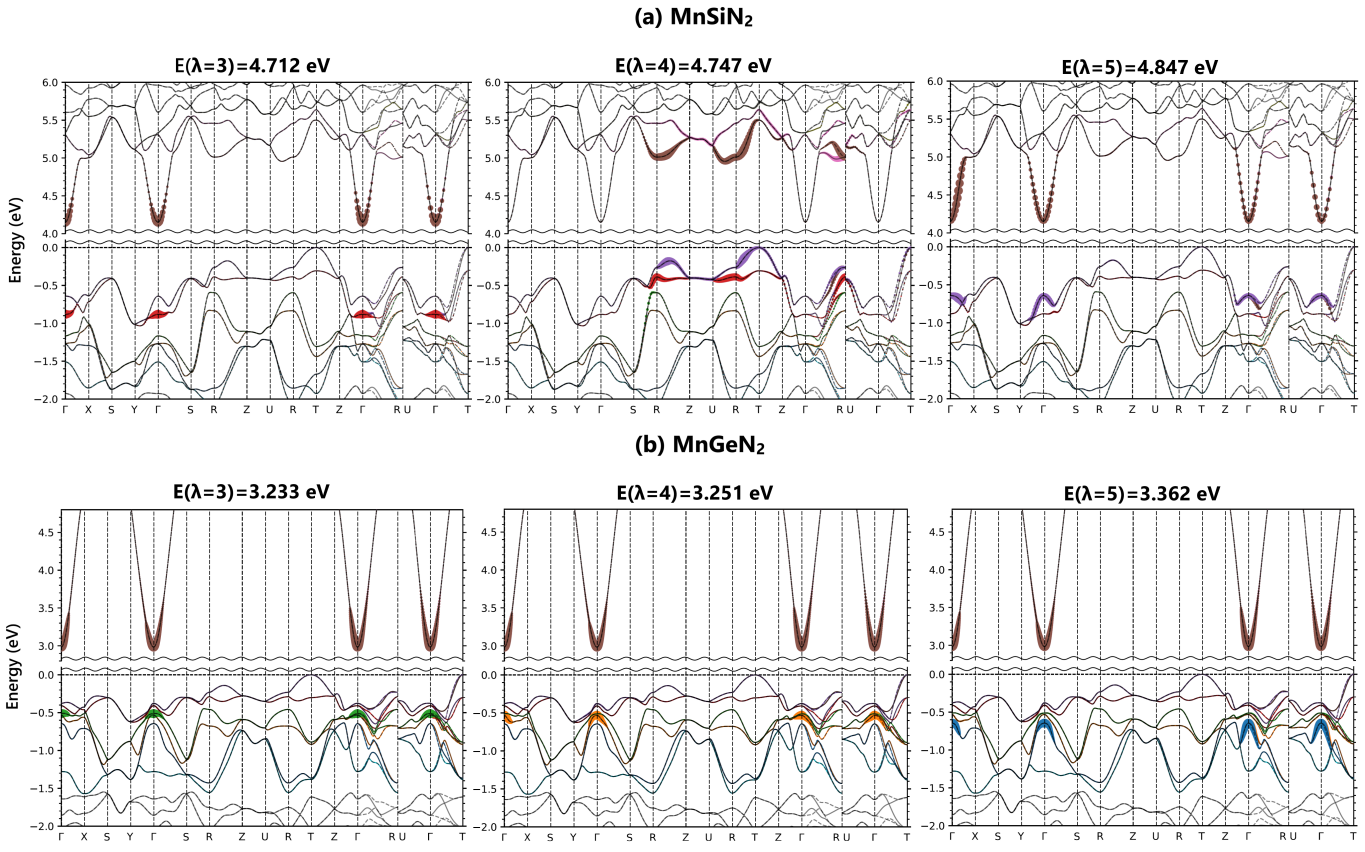

图11：（a）$MnSiN_2$, 和（b）$MnGeN_2$中的激子波函数权重 $W^{\lambda=3}_{v\ c}$ 4 5 ， （） k .