

博士学位论文

<u>稀土基关联材料中的奇异量子物态探索</u>



2021年6月

Exploration of exotic quantum states in rare-earth-based

correlated materials

A dissertation submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in Condenced Matter Physics

By

Lyu Meng Supervisor: Professor Sun Peijie

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June 2021

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作 所取得的成果。尽我所知,除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其 他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献 的其他个人和集体,均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名: 日子 日期:2021.5.24

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定,即中 国科学院有权保留送交学位论文的副本,允许该论文被查阅,可以按照学术研究 公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容,可以采用影印、 缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名: 日子 期:201.5.24 Ε

导师签名: 别传龙

摘要

由于电子间库仑相互作用的存在,关联材料含有十分丰富的多体物理效应和 量子物态,如高温超导、莫特绝缘体、重费米子和非费米液体等,是凝聚态物理 学重要的研究对象。此外,一些关联电子材料还表现出拓扑物态。多体效应和拓 扑物态的结合演生出了一些有趣的量子材料体系,比如近藤拓扑绝缘体等。稀土 基金属间化合物由于其4f电子与传导电子之间的杂化作用而表现出强关联效应, 展现出上述诸多奇异物性,是一类传统的关联量子材料。

以探索新型稀土基关联量子材料为目标,着眼于晶格维度、载流子浓度以及 能带拓扑性对关联量子物态的影响,本论文主要针对以下三类材料体系进行了探 索和研究:(一)准一维近藤格子化合物 CeAu₂In₄;(二)重费米子半金属 CeCuAs₂; 以及 (三)潜在的铁磁拓扑半金属 PrAlSi。所取得的主要研究结果如下:

一、通过前期调研,我们发现 CeAu₂In₄ 是一个新的准一维近藤格子化合物的备选材料。我们用 In 作助熔剂合成了该化合物的针状单晶样品。通过结构、磁性、电输运以及比热的极低温测量,发现该材料在 0.9 K 发生反铁磁相变,电子比热系数 γ 高达 369 mJ mol⁻¹ K⁻²,且比热相变峰明显偏离平均场理论预测的 λ 形状。CeAu₂In₄ 的近藤温度为 1.1 K,和磁有序温度相当。虽然该材料在磁有序相内表现出费米液体行为,但是它的 Kadowaki-Woods 比值仅为常规重费米子材料的十分之一左右。类似现象在典型的准一维材料 YbNi₄P₂和 CeRh₆Ge₄ 中也被观察到。综合考虑以上物性,以及沿着针状方向的最近邻 Ce-Ce 原子间距,我们推测 CeAu₂In₄ 是一个具有强量子涨落效应的新型准一维近藤格子化合物,适合于深入开展量子临界行为研究。

二、探索具有低载流子浓度的近藤化合物对研究近藤半金属行为,以及理解 欠近藤屏蔽效应下的异常物性都具有重要意义。以往对于 CeCuAs₂ 多晶数据的 报道显示该材料可能是一个低载流子浓度近藤体系。我们用 Bi 作助熔剂法以及 固态反应法合成了 CeCuAs₂ 的单晶样品。详细的电阻率、霍尔效应、磁化率和比 热测量表明用 Bi 助熔剂法合成的 CeCuAs₂ 是一个重费米子半金属,在 7.9 K 发 生反铁磁相变。而用固态反应法合成的样品具有类似半导体的行为,在低温磁化

Ι

率和比热曲线上表现出奇异的短程磁关联特征。单晶 X 射线衍射结构解析表明 金属行为的样品具有符合化学计量比的 HfCuSi₂结构,而类似半导体行为的样品 则是 Cu 稍微过量,填充在 HfCuSi₂结构的"2c"对称位置上。以上结果表明 CeCuAs₂是一个敏感的低载流子浓度近藤体系,适合于研究载流子浓度对近藤效 应的影响。我们正在摸索如何精确调控 Cu 含量并生长高质量的 CeCuAs₂ 单晶, 期待实现从近藤半金属到半导体的连续精确调控。

三、理论研究显示 PrAlSi 是一个潜在的铁磁外尔半金属,是研究f电子磁性和拓扑能带相关性的理想体系。我们用 Al 作助熔剂合成了 PrAlSi 单晶样品并全面研究了它的结构、磁性、电输运以及热力学性质。测量结果显示 PrAlSi 在 T= 17.8 K 发生铁磁相变,但在更低的温度下连续发生两次微弱的再入型相变,表现出自旋玻璃行为。该材料中的自旋玻璃行为可以被 0.4 T 左右的小磁场抑制,在更高磁场下,表现出巨大的反常霍尔电导率(2000 Ω -1 cm⁻¹)以及随温度强烈变化的 SdH 量子振荡,振荡频率从 25 K 时的 18 T 上升至 2 K 时的 33 T。有趣的是,在同样的温区和磁场范围内,非磁性参考化合物 LaAlSi 并没有观察到量子振荡。以上结果说明 PrAlSi 中产生量子振荡的小费米口袋与其磁有序状态密切相关。此外,由于 PrAlSi 在低温下具有复杂的磁性相以及和磁有序温度相当的晶体场劈裂,该化合物在居里温度附近表现出被晶体场效应增强的巨大磁热效应,磁场

关键词:重费米子,近藤效应,磁性相变,磁性拓扑

II

Abstract

Correlated quantum materials are playing a significant role in condensed matter physics, exhibiting many exotic quantum states including high temperature superconductivity, Mott insulators, and heavy fermions, etc. These materials can also host topological electronic structure, revealing fascinating physical properties as observed in topological Kondo insulators. As typical correlated quantum materials, rare-earth based intermetallic componds attract much attention because of the strong interaction between 4*f* electrons and conduction electrons.

In this thesis, aiming at discovery of new quantum states of correlated materials, we focus on sample exploration and physical properties investigation of rare-earth based quasi-one-dimesional and low-carrier concentration Kondo lattices, and potential magnetic topological semimetals. The main results obtained in this work are as follows:

1. Based on the previous research, we found that CeAu₂In₄ is a new candidate of quasi-one-dimensional Kondo lattice compound. Needle-like single crystals of CeAu₂In₄ have been grown from In flux and characterized by crystallographic, magnetic, transport and specific heat measurements down to very low temperatures. This compound is found to undergo an antiferromagnetic transition at $T_N \approx 0.9$ K with a large Sommerfeld coefficient of the specific heat, $\gamma = 369$ mJ mol⁻¹ K⁻², and a highly non-mean-field profile of the specific heat peak. The Kondo temperature T_K was estimated to be 1.1 K, being low and comparable to T_N . While Fermi liquid behavior is observed deep into the magnetically ordered phase, the Kadowaki-Woods ratio is much reduced relative to the expected value for Ce compounds with Kramers doublet ground state. Markedly, this feature shares striking similarities to that of the prototypical quasi-one-dimensional compounds YbNi₄P₂ and CeRh₆Ge₄ that have tunable ferromagnetic quantum critical behavior in a quasi-one-dimensional Kondo lattice

with enhanced quantum fluctuations.

2. Exploration of low-carrier density Kondo lattice compounds is significant in studying the exotic properties of Kondo semiconductors, semimetals, and underscreeened Kondo compounds. The previous investigations on CeCuAs₂ polycrystalline samples suggested it might be a low-carrier density Kondo system. Here we have synthesized Single crystals of CeCuAs₂ by Bi-flux and solid state reaction method. Combined electric transport, magnetic, and specific heat measurements reveal it to be a heavy fermion semimetal. The two different grown techniques yield two kinds of samples with rather different physical properties. One type is metallic, with antiferromagnetic phase transition at 7.9 K. The other is semiconductor-like, with a clear feature of short-range magnetic interaction at low temperature observed in both susceptibility and specific heat. Single crystal x-ray diffraction analysis indicates the metallic sample employs a stoichioetric HfCuSi₂ type structure. While the semiconductor-like sample forms a stuffed HfCuSi₂ type structure with slight excess of Cu occuping the "2c" site. The above results suggest CeCuAs₂ is an adjustable lowcarrier Kondo system, which can be used to study Kondo screening effect by tuning carrier concentration. A key point in the future investigation is to smoothly tune this compound from a Kondo semimetal to a Kondo semiconductor.

3. PrAlSi was predicted to be a potential ferromagnetic Weyl semimetal, which can be an ideal system to study the relationship of *f*-electron magnetism and topological electronic band. Here we have syntesized single crystral of PrAlSi and comprehensively investigated its structural, magnetic, transport, and thermodynamic properties, in comparison to its nonmagnetic analog LaAlSi. PrAlSi exhibits a ferromagnetic transition at $T_C = 17.8$ K, which, however, is followed by two weak phase transitions at lower temperatures. The two reentrant magnetic phases can be suppressed by a small magnetic field of about 0.4 T and are proposed to be spin glasses or ferromagnetic cluster glasses based on dc and ac magnetic susceptibilities. At higher magnetic fields, PrAlSi show a large anomalous Hall conductivity amounting to ~ 2000 Ω^{-1} cm⁻¹. Both PrAlSi and LaAlSi reveal large, nonsaturating magnetoresistance as a function of field. While Shubnikov-de Haas oscillations are absent in LaAlSi, they are clearly observed below about 25 K in PrAlSi, with an unusual temperature dependence of the dominating oscillation frequency *F*. It increases from F = 18 T at 25 K to F = 33 T at 2 K, hinting at an emerging Fermi pocket upon cooling into the ordered phase. These results suggest that PrAlSi is a interesting system where a small Fermi pocket is strongly coupled to local-moment magnetism. On the other hand, due to the complicated magnetic phase at low temperature and the comparable crystal electric field splitting energy to ordering temperature, PrAlSi exhibites a giant magnetocaloric effect, with $-\Delta S_M = 22.6$ J/kg K near the Curie temperature under a magnetic field change of $\mu_0 \Delta H = 5$ T along the magnetic easy c axis, and can be a promising magnetocaloric material.

Key Words: Heavy femion, Kondo effect, Magnetic phase transion, magnetic topology

_	
	ж

第1章引言	1
1.1 近藤格子材料的研究背景	1
1.1.1 近藤效应与近藤格子	3
1.1.2 局域磁矩	5
1.1.3 Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用	7
1.1.4 Doniach 相图	8
1.1.5 Kadowaki-Woods (KW) 关系	9
1.2 量子相变与量子临界点11	1
1.2.1 常规和非常规量子临界点11	1
1.2.2 量子相新视野13	3
1.3 近藤半导体简介14	4
1.4 关联拓扑物态的研究进展18	3
1.4.1 拓扑近藤绝缘体19	9
1.4.2 拓扑近藤半金属21	1
1.4.3 磁性外尔半金属23	3
1.5 本论文的研究动机和目标25	5
第2章 样品制备与表征	7
2.1 样品制备方法27	7
2.1.1 电弧熔炼法	7
2.1.2 固态反应法	8
2.1.3 助熔剂法	9
2.2 样品结构表征	1
2.3 样品物性表征	2
2.3.1 电输运测量	2
2.3.2 热输运测量	4
2.3.3 比热测量	5
2.3.4 磁化测量	8
2.4 本章小结	9

第3章 准一维近藤格子 CeAu ₂ In ₄ 的晶体生长和物性研究41
3.1 研究背景41
3.2 CeAu2In4的晶体生长和结构表征43
3.2.1 晶体生长
3.2.2 晶体结构
3.3 CeAu2In4在零场下的物性测量和讨论44
3.3.1 磁化率
3.3.2 电阻率
3.3.3 比热
3.4 CeAu2In4 在磁场下的物性测量和讨论53
3.5 本章小结
第4章 低载流子浓度近藤格子 CeCuAs2 的晶体生长和物性研究57
4.1 研究背景
4.2 CeCuAs2 的晶体生长和结构表征59
4.2.1 晶体生长
4.2.2 结构表征61
4.3 CeCuAs2 的物性测量和讨论63
4.3.1 电阻率和霍尔效应63
4.3.2 磁化率65
4.3.3 比热67
4.3.4 多晶样品的电阻率和霍尔效应68
4.4 本章小结69
第5章 铁磁半金属 PrAlSi 的晶体生长和物性研究
5.1 研究背景
5.2 PrAlSi 的单晶生长和结构表征73
5.2.1 晶体生长
5.2.2 晶体结构
5.3 PrAlSi 的物性测量和讨论74
5.3.1 磁化率
5.3.2 比热
5.3.3 电阻和磁阻
5.3.4 反常霍尔效应

5.3.5 磁热效应	
5.4 本章小结	94
第6章 总结与展望	
参考文献	
致 谢	115
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	

图片目录

图 1.1 CeAl3 在磁场为零场和 10 kOe 时的极低温比热	2
图 1.2 重费米子体系 CeCu ₂ Si ₂ 的超导电性	3
图 1.3 近藤单态和近藤格子的形成	4
图 1.4 MoxNb1-x 和重费米子材料的电阻率	4
图 1.5 Ni, Ce 和 U 原子的有效电荷密度径向分布图	6
图 1.6 RKKY 相互作用中的 Friedel 振荡模式	8
图 1.7 Doniach 相图	8
图 1.8 Kadowaki-Woods 关系	10
图 1.9 近藤效应失效型量子临界点	12
图 1.10 重费米子金属的全局相图	14
图 1.11 平均场理论下的近藤格子能带色散关系	15
图 1.12 SmB ₆ 的物性	16
图 1.13 Ce3Bi4Pt3 的物性	17
图 1.14 CeNiSn 的电阻率随温度的变化	18
图 1.15 拓扑近藤绝缘体的形成	20
图 1.16 SmB ₆ 的表面态霍尔效应	20
图 1.17 CeRu4Sn6 的能带图与外尔点的分布	21
图 1.18 Ce3Bi4Pd3 的物性	22
图 1.19 Co ₃ Sn ₂ S ₂ 的霍尔效应和 ARPES 结果	23
图 1.20 Mn ₃ Sn 外尔点的分布和沿 H-K-H 高对称线的色散图	24
图 1.21 GdPtBi 的纵向负磁阻和反常霍尔电导率	25
图 2.1 电弧炉	27
图 2.2 压片装置	
图 2.3 助熔剂法生长的部分单晶展示	29
图 2.4 自助熔剂法单晶生长过程	
图 2.5 粉末 X 射线衍射仪	

图 2.6 四线法测电阻率和霍尔示意图	33
图 2.7 综合物性测量仪	33
图 2.8 ³ He- ⁴ He 稀释制冷机	34
图 2.9 热输运测量原理图	35
图 2.10 热输运测量样品托	35
图 2.11 比热测量装置	36
图 2.12 比热测量原理图	37
图 2.13 磁化测量设备	
图 3.1 几个典型准一维材料的临界相图	42
图 3.2 文献报道的 CeAu ₂ In ₄ 的磁化率和比热曲线	43
图 3.3 CeAu ₂ In ₄ 的晶体结构	46
图 3.4 CeAu ₂ In ₄ 的粉末 X 射线衍射图谱	47
图 3.5 CeAu ₂ In ₄ 的磁化率曲线	48
图 3.6 CeAu ₂ In ₄ 在 T = 2 K 的磁化曲线	48
图 3.7 CeAu ₂ In ₄ 的电阻率曲线	49
图 3.8 CeAu ₂ In ₄ 的比热测量结果	51
图 3.9 CeAu2In4 的晶体场拟合	52
图 3.10 CeAu ₂ In ₄ 在磁场下的电阻率曲线	53
图 3.11 CeAu ₂ In ₄ 在磁场下的交流磁化率和比热曲线	54
图 3.12 CeAu2In4 在常压下的温度-磁场相图	55
图 4.1 CeCuAs2 的物性	58
图 4.2 CeCuAs2 的隧道谱和压力实验结果	58
图 4.3 CeCuAs2 单晶样品图像	60
图 4.4 CeCuAs2 单晶(Bi 助熔剂法)的 EDX 能谱	60
图 4.5 CeCuAs2 的晶体结构	62
图 4.6 CeCuxAs2 多晶样品的粉末 X 射线衍射图谱	63
图 4.7 CeCuAs2 的电阻率随温度的变化	64
图 4.8 CeCuAs2 的霍尔效应	65
图 4.9 CeCuAs2 的直流磁化率曲线	66

图 4.10 CeCuAs2(样品 S2)的交流磁化率曲线66
图 4.11 CeCuAs2 的比热测量结果67
图 4.12 CeCuxAs2 多晶样品电阻率随温度变化的曲线68
图 4.13 CeCuAs2 多晶样品的霍尔效应69
图 5.1 RALX 的两种结构示意图72
图 5.2 PrAlSi 的粉末 X 射线衍射图谱73
图 5.3 PrAlSi 的直流磁化率测量结果76
图 5.4 PrAlSi 的交流磁化率测量结果78
图 5.5 几个温度点下测量的低场等温磁化曲线
图 5.6 PrAlSi 和 LaAlSi 的比热测量结果80
图 5.7 PrAlSi 的温度-磁场相图81
图 5.8 PrAlSi 和它的非磁性背底 LaAlSi 的电阻曲线82
图 5.9 PrAlSi 的等温磁电阻曲线83
图 5.10 PrAlSi 的 SdH 量子振荡分析85
图 5.11 PrAlSi 的霍尔效应测量结果87
图 5.12 PrAlSi 的磁热效应曲线
图 5.13 PrAlSi 的 Arrot 曲线91
图 5.14 PrAlSi 在不同磁场下的比热曲线以及 CEF 分析

表格目录

表 1.1 过渡金属元素的 3d 电子构型	6
表 1.2 稀土元素的 4f 电子构型	7
表 2.1 常用元素助熔剂的物性及其适用性	31
表 3.1 CeAu ₂ In ₄ 单晶解析精修参数及结果	45
表 3.2 CeAu ₂ In ₄ 的原子位置和等效各向同性原子偏移参数(Å ²)	46
表 4.1 Bi 助熔剂法合成的 CeCuAs2 单晶样品的精修结果	61
表 4.2 固态反应法合成的 CeCuAs2 单晶样品的精修结果	62
表 5.1 文献报导过的典型 RAIX 化合物的结构和磁性	72
表 5.2 PrAlSi 用中心对称的 α-ThSi2 结构精修的结果	75
表 5.3 PrAlSi 用非中心对称 LaPtSi 结构精修的结果	75
表 5.4 PrAlSi 和其他 Pr 磁性材料的 MCE 在磁场梯度为 5 T 时的比较	<u></u> 93

第1章 引言

在简单金属中,传导电子之间的库仑相互作用相比于它们的动能很小,可以 用单电子理论很好的描述。当电子的库伦相互作用和动能相当,甚至更大时,系 统就可以定义为关联体系。关联电子体系,如高温超导体、庞磁电阻材料和重费 米子材料等,都属于典型的量子材料体系。本文研究的稀土基金属间化合物,尤 其是含有 Ce、Pr、Yb 等元素的近藤格子化合物,属于关联量子材料中的重要的 一大类。这类化合物由于其稀土元素的局域4f电子与传导电子之间的相互作用, 很容易形成重费米子、非常规超导等量子物态。重费米子材料的能量尺度较小, 对外界参量非常敏感,可以通过压力、磁场等对其进行量子物态调控。近年来, 关联和拓扑物态的结合,即拓扑非平庸的关联物态也备受关注。此类材料的典型 例子包括近藤拓扑绝缘体、近藤拓扑半金属以及磁性拓扑半金属等,相关研究为 稀土基化合物研究领域带来了新的活力和可能性。

引言部分将对稀土基近藤格子材料的研究历史、物理图像、重要概念以及关 联拓扑物态的研究进展等做一个详细描述。在此基础上,引入本研究的动机和目 的。

1.1 近藤格子材料的研究背景

上世纪 70 年代,科学家在研究近藤格子材料的过程中发现了若干电子态密度很大的材料,称为重费米子材料。重费米子材料,有时候也被称为重电子材料, 通常是含有镧系(主要是 Ce, Pr 和 Yb)或锕系(主要是 U 和 Np)元素的金属 间化合物。本小节将主要针对重费米子现象这一典型的近藤格子物性进行介绍。 正如字面意思表达的那样,重费米子材料在相干温度 *T**以下表现出巨大的电子 有效质量,比自由电子重 50-1000 倍。除了上述稀土或锕系基近藤格子化合物以 外,在一些过渡族金属体系中,比如过渡金属氧化物 LiV₂O4^[1]也观察到了类似的 重费米子现象。

通常,当温度远小于德拜温度和费米能级时,金属的比热 C 可以写作:

其中, γ 和 β 分别表示电子比热和声子比热系数。而 γ = $V_m \kappa_F \kappa_B^2 m^* / 3\hbar^2$, V_m 表示摩尔体积, κ_F 表示费米波矢, m^* 表示电子有效质量。因此,重费米子的特性可以通过测量低温比热,从而得到电子比热系数 γ 来表征。

普通金属,如铜或铝,它们的低温 γ 值为 1 mJ mol⁻¹K⁻²左右,而重费米子材 料的 γ 值大都为 100 mJ mol⁻¹K⁻² 以上。由 Andres 等人^[2]在 1975 年发现的第一个 重费米子材料 CeAl₃ 的 γ 值高达 1620 mJ mol⁻¹K⁻²。如图 1.1 所示, γ 值可以由低 温比热线性部分拟合得出。之后,随着 Steglich 等人^[3]在 1979 年发现第一个重费 米子超导体 CeCu₂Si₂ (图 1.2 所示, $T_c \approx 0.5$ K),重费米子体系开始引起人们极 大的研究兴趣。当时,科学家们普遍认为磁性和超导电性不可能在同一个材料中 存在。而在 CeCu₂Si₂ 中,4*f* 电子的局域磁矩通过和传导电子的杂化而影响超导 电性。紧接着 1986 年,高 T_c 铜氧化物超导体被人发现。因为高温超导体的母体 是强关联莫特绝缘体,人们意识到高温超导体和重费米子超导体一样,都具有磁 性与超导相关性。高温超导电性的产生机理至今依然是一个未解之谜,研究重费 米子体系丰富的奇异物态,可以为理解高温超导机理提供一定的思路。

稀土基金属间化合物中镧系离子含有未填满的f电子壳层(如Ce³⁺4f¹,Yb³⁺4f¹³),它们的4f电子在高温时表现出局域磁矩,而在低温时受近藤效应的影响 形成巡游的重费米子能带。低温下,没有被近藤屏蔽的局域磁矩之间也会通过极 化周围的传导电子产生间接交换相互作用,这就是所谓的Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用。近藤效应和RKKY相互作用之间的竞争是形 成重费米子体系中各类奇异量子物态的核心机制。



图 1.1 CeAl3在磁场为零场和 10 kOe 时的极低温比热^[2]。





图 1.2 重费米子体系 CeCu₂Si₂ 的超导电性^[3]。

(a) CeCu₂Si₂ 随温度变化的电阻率, $T_c = 0.6 \pm 0.03$ K。插图显示的是低场下的交流磁化率, $T_c = 0.54 \pm 0.03$ K。(b) CeCu₂Si₂ 在零场下的摩尔比热,横坐标温度取对数坐标。箭头指的是超导转变温度, $T_c = 0.51 \pm 0.04$ K。插图显示的是另外两个样品的比热。

Fig. 1.2 Superconductivity of heavy fermion system CeCu₂Si₂^[3].

(a) Electric resistivity (main part) and low-field susceptibility (inset) of CeCu₂Si₂ as a function of temperature, with $T_c^{\rho} = 0.6 \pm 0.03$ K and $T_c^{\chi} = 0.54 \pm 0.03$ K. (b) Molar specific heat of CeCu₂Si₂ at B = 0 T as function of temperature on logarithmic scale, with $T_c^{C} = 0.51 \pm 0.04$ K. Inset shows a *C/T* versus *T* plot for another two CeCu₂Si₂ samples.

1.1.1 近藤效应与近藤格子

在含有微量磁性杂质的金属中,如果忽略 RKKY 相互作用,磁性离子的磁 矩可以被认为是独立的,因此磁矩只能和周围的传导电子发生相互作用。高温时, 这些磁矩表现得像是自由的顺磁磁矩,但在某一特征温度(近藤温度 T_K)以下, 磁矩和传导电子产生相互作用,传导电子形成反向自旋极化的电子云包围在杂质 自旋周围,使得杂质自旋变得没有磁性。这个传导电子屏蔽杂质自旋磁性的过程 就是著名的近藤效应(Kondo effect)^[4],由日本理论物理学家 Jun Kondo 于 1964 年发现。近藤效应在实验上表现出两个显著的特征: 1、磁化强度比磁性离子的 自由磁矩小; 2、由于磁性杂质和传导电子发生强相互作用,使得磁矩的电子散 射截面增大,结果电阻率公式会产生新的一项,与 $J\ln T (J < 0)$ 呈正比, J 是局 域磁矩和传导电子的交换耦合常数。



图 1.3 近藤单态和近藤格子的形成^[5]。

Figure 1.3 The formation of Kondo singlet and Kondo lattice^[5].



图 1.4 MoxNb1-x 和重费米子材料的电阻率。

(a) Nb 掺杂较少时,电阻率出现明显的极小值现象^[6]。(b) 重费米子材料的电阻率在低 温下急剧下降,表明近藤格子相干态的形成^[5]。

Figure 1.4 Resistivity of Mo_xNb_{1-x} and heavy fermion materials.

(a) When Nb doping is small, a clear resistivity minimum is observed^[6]. (b) The resistivity drops dramatically at low temperatures in heavy fermion materials, indicating the formation of coherent Kondo singlets^[5].

近藤效应在稀磁合金中的物理图像可以用单杂质近藤模型来描述,如图 1.3 (a)所示,单杂质的局域自旋被周围的传导电子海屏蔽,在传导电子态密度产 生一个近藤共振峰(Kondo resonance)^[5],形成近藤单态。稀磁合金的电阻率^[6] 如图 1.4 (a) 所示,低温时会出现一个极小值,随后电阻率随温度降低而逐渐增大。在重费米子体系中,近藤效应使得每个格点的自旋受到抑制,随着温度降低进入相干态。在相干温度 *T**以下,每个格点上的近藤共振散射表现一致,使得电阻率急剧下降,如图 1.4 (b) 所示^[5]。重费米子材料由类似具有单杂质近藤效应的稠密格点组成,因此被称为近藤格子 (Kondo lattice) 化合物^[7]。图 1.3 (b) 反映的是近藤格子的物理图像^[5],呈晶格排列的局域自旋和周围的传导电子海相互作用,形成可移动且有效质量巨大的准粒子,同时伴随着费米面体积的增大。 准粒子费米面的体积由传导电子与*f*电子之和决定,即:

1.1.2 局域磁矩

重费米子化合物中的镧系或锕系元素和 3*d* 过渡族金属一样,表现出很强的 磁性,他们的电子构型分别如下:

过渡金属元素 [Ar] $3d^n 4s^2$ (n = 0 - 10) 镧系元素 [Kr] $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ (n = 0 - 14) 锕系元素 [Xe] $5f^n 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ (n = 0 - 14)

薛定谔波函数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 可以用来描述电子在原子核周围的运动,它的表达 形式为: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi), R(r)$ 和 $Y(\theta, \phi)$ 分别是波函数在一个球形势 V(r)中的径向部分和角度部分。径向电荷密度 $|rR(r)|^2$ 可通过求解下面的薛定谔 方程得到。

其中 V(r)主要是库仑势的贡献,第三项指的是离心势。3d 电子的角量子数 l 是 2,而 4f 和 5f 电子的角量子数都是 3。原子核外电子在 Ni,Ce 和 U 原子的径向 电荷密度分布分别如图 1.5 (a),(b)和 (c)所示^[8]。相比于 Ni 的 3d 电子,Ce 的 4f 电子径向电荷密度分布延展到了 5d 和 6s 电子内部更深的位置(如图 1.5

(b)),这是由于 4f 电子巨大的离心势造成的,说明 4f 电子比 3d 电子更局域。 重费米子化合物中 4f 电子在高温时是一个局域的磁矩,由于 4f 电子间波函数没 有交叠,所以 4f 电子局域磁矩之间不会发生直接相互作用。然而,我们经常可 以看到重费米子化合物表现出磁有序行为,这是因为 4f 电子会以周围传导电子

的自旋为媒介,发生非直接的 RKKY 相互作用。U 基化合物中的 5f 电子性质介 于类似巡游的 3d 电子和局域的 4f 电子之间。表 1.1 和表 1.2 分别展示了含 3d 和 4f 电子的离子构型^[8],值得注意的是稀土离子通常表现出正 3 价 (*R*³⁺),而 U, Np 和 Pu 离子可以粗略地与含 4f 构型的 Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺相对应。



图 1.5 Ni, Ce 和 U 原子的有效电荷密度径向分布图^[8]。

Fig.1.5 Effective radial charge densities of Ni, Ce, and U^[8].

表 1.1	过渡金属	元素的 3d	电子构型[8]

Table 1.1 3d configuration in transition metal elements^[8]

	Ground state	Electron number		m_l							$\mu_{ ext{eff}}$		
Ion			2	1	0	-1	-2	S	L	J	g_J	$g_J \sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$
$\mathrm{Ti}^{3+}\mathrm{V}^{4+}$	$^{2}D_{3/2}$	1	1					1/2	2	3/2	4/5	1.55	1.73
V^{3+}	${}^{3}F_{2}$	2	Ť	Î				1	3	$\overset{\prime}{2}$	2'/3	1.63	2.83
$\mathrm{V}^{2+}\mathrm{Cr}^{3+}\mathrm{Mn}^{4+}$	${}^{4}F_{3/2}$	3	1	Ť	Î			3/2	3	3/2	2/5	0.77	3.87
$\mathrm{Cr}^{2+}\mathrm{Mn}^{3+}$	${}^{5}\mathrm{D_{0}}$	4	1 1	Ť	Ť	1		$\overset{\prime}{2}$	2	0	_	0	4.90
$\mathrm{Mn}^{2+}\mathrm{Fe}^{3+}$	${}^{6}S_{5/2}$	5	1 1	Ť	Ť	†	1	5/2	0	5/2	2	5.92	5.92
Fe^{2+}	${}^{5}\mathrm{D}_{4}$	6	, †↓	Ť	Ť	†	Ť	$\overset{\prime}{2}$	2	4	3/2	6.70	4.90
Co^{2+}	${}^{4}F_{9/2}$	7	↑↓	↑↓	1	1	1	3/2	3	9/2	4/3	6.54	3.87
Ni^{2+}	${}^{3}\mathrm{F}_{4}$	8	↑↓	†↓		1	1	1	3	4	5/4	5.59	2.83
Cu^{2+}	$^{2}\mathrm{D}_{5/2}$	9	↑↓	↑↓	ţ↓	, ţ↑	Ť	1/2	2	5/2	6/5	3.55	1.73

	Crownd	Flootnon				m_l									
Ion	state	number	3	2	1	0	-1	-2	-3	S	L	J	g_J	$g_J J$	$\mu_{\rm eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$
Ce^{3+}	${}^{2}\mathrm{F}_{5/2}$	1	↑							1/2	3	5/2	6/7	2.14	2.54
Pr^{3+}	$^{3}H_{4}$	2	1 1	↑						1	5	$\overset{\prime}{4}$	4/5	3.2	3.58
Nd^{3+}	${}^{4}I_{9/2}$	3	1	Ť	1					3/2	6	9/2	8/11	3.27	3.62
Pm^{3+}	${}^{5}I_{4}$	4	1	Ť	1	Ť				2	6	4	3/5	2.4	2.68
Sm^{3+}	${}^{6}\mathrm{H}_{5/2}$	5	1	Ť	1	1	1			5/2	5	5/2	2/7	0.71	0.85
Eu^{3+}	$^{7}\mathrm{F_{0}}$	6	Î	Î	Î	Î	1			3	3	0	_	0	0
Gd^{3+}	${}^{8}S_{7/2}$	7	1	1	1	1	1	1	1	7/2	0	7/2	2	7	7.94
Tb^{3+}	$^{7}\mathrm{F}_{6}$	8	¢↓	Ť	Î	Î	Ť	Ť	1	3	3	6	3/2	9	9.72
Dy^{3+}	${}^{6}\mathrm{H}_{15/2}$	9	↑↓	↑↓	1	1	↑	1	1	5/2	5	15/2	4/3	10	10.65
Ho^{3+}	${}^{5}I_{8}$	10	1↓	↑↓	î↓	Î	1	1	1	2	6	8	5/4	10	10.61
Er^{3+}	${}^{4}I_{15/2}$	11	1↓	†↓	↑↓	↑↓	1	1	1	3/2	6	15/2	6/5	9	9.58
Tm^{3+}	$^{3}H_{6}$	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1↓	1	1	1	5	6	7/6	7	7.56
Yb^{3+}	${}^{2}\mathrm{F}_{7/2}$	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1	1/2	3	7/2	8/7	4	4.54

表 1.2 稀土元素的 4f 电子构型^[8]

1.1.3 Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用

重费米子化合物的 4f 电子原则上都是局域的,所以占据在不同格点上的 4f 电子之间不可能直接发生磁相互作用,但可以通过极化周围的传导电子产生间接 相互作用,这就是重费米子体系中的 RKKY 相互作用。RKKY 相互作用对重费 米子材料的基态磁性起着决定性作用。

在 RKKY 相互作用中, f 电子的局域自旋 S_i 和传导电子的自旋 s 相互作用, 使得传导电子的自旋极化,这个交换作用可以表示为:

 $H_{cf} = -J_{cf} \, s \cdot S \, \dots \, (1.4)$

注意当前的交换作用不仅和交换耦合常数 J 有关,还和 S 有关。极化后的传导电 子再和另一个格点 j 处的局域自旋相互作用,才达到 S_i 和 S_j 之间的间接相互作 用,大小正比于 -J ($2\kappa_F R_{ij}$) $S_i S_j$ 。这个间接相互作用可以延展到很远的位置,并 且以 Friedel 振荡模式衰减。图 1.6 展示的是一个正弦的 $2\kappa_F R_{ij}$ 振荡^[8],这里 J ($2\kappa_F R_{ij}$) = J (x)可以表示为:

$$J(x) \sim \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4}$$
(1.5)

稀土化合物中的镧系元素从 Ce 到 Gd 或者从 Yb 到 Gd, 4*f* 电子(空穴)数 逐渐递增,对应着磁矩逐渐增大,也就是 RKKY 相互作用越来越强。因此,同结 构的稀土化合物的磁有序温度会粗略的满足 de Gennes 关系^[9], $S^2 = (g_J - 1)^2 J (J + 1)$ 各稀土磁性元素的朗德 g 因子 g_J 和总角动量 J 如表 1.2 所示。



图 1.6 RKKY 相互作用中的 Friedel 振荡模式^[8]。

Figure 1.6 Friedel Oscillation in the RKKY interaction^[8].

1.1.4 Doniach 相图

重费米子体系中,近藤效应和 RKKY 相互作用同时存在,两者之间相互竞争,从而形成 Doniach 相图^[7,10] (图 1.7 (a))。Mott^[11]和 Doniach^[7]指出这两种相互作用对应两个不同的能量尺度,分别是近藤温度 $T_K = De^{-1/(2J\rho)}$ 和 RKKY 温



图 1.7 Doniach 相图。

(a) Doniach 相图^[10]。(b) CePd₂Si₂随压力变化的相图^[15]。插图显示的是电阻率在临界 压力 $P_c \approx 2.8 \ GPa$ 处随温度的幂指数变化的关系。

Figure 1.7 Doniach phase diagram.

(a) Doniach phase diagram^[10]. (b) *P-T* phase diagram of CePd₂Si₂^[15]. The inset is a powerlaw temperature dependence of the resistivity, at the critical pressure, $P_c \approx 2.8 GPa$. 度 $T_{RKKY} = J^2 D$,其中 D 为传导电子态密度。如图 1.7 (a)所示,当 $T_K < T_{RKKY}$ 时, RKKY 相互作用占主导,基态为反铁磁态。当 $T_K > T_{RKKY}$ 时,近藤效应占主导,基态为顺磁重费米子态,此时每个格点上的弹性共振散射行为一致,从而形成一条重整化的能带,宽度为 T_K 。当 $T_K \approx T_{RKKY}$ 时,从反铁磁态到顺磁重费米子态会发生量子相变,形成一个量子临界点。正是近藤效应和 RKKY 相互作用之间的竞争,使得近藤格子体系表现出异常丰富的物态,包括重费米子态,非费米液体态,金属自旋液体和重费米子超导等^[12-14]。图 1.7 (b)展示的是重费米子超导体 CePd₂Si₂随压力变化的相图^[15]。如图 1.7 (a)所期待的那样,压力上升,交换耦合常数 J 也随之增大,使得反铁磁转变温度 T_N 逐渐被压制,直到临界压力 $P_C = 2.8$ GPa,超导态出现。值得注意的是,Doniach相图只是简单的诠释了两种能量尺度之间的比较,并没有提供重费米子态与局域磁矩反铁磁态之间的详细 连接机制,因为在很多近藤格子化合物中,磁有序和重费米子行为同时存在。

1.1.5 Kadowaki-Woods (KW) 关系

朗道费米液体理论^[16]是理解金属体系电子态的基本理论,它不仅成功描述了 普通金属的电子性质,还帮助人们充分认识了强关联电子体系的反常物性,比如 重费米子体系^[17, 18]。在费米液体理论框架下,电阻率的非弹性电子-电子散射项 与温度平方成正比, $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$,其中 ρ_0 为剩余电阻率,A为电阻率 T平 方系数且A $\propto m^{*2}$ 。而电子比热可以描述为 $C = \gamma T$,其中 $\gamma \propto m^*$ 。这反映了重费 米子体系的另一个基本特征:A值非常大。显然,A与 γ^2 的比值(A/ γ^2)是一 个常数,与电子有效质量 m^* 无关。Kadowaki和 Woods最先注意到大部分重费 米子化合物的 A/ γ^2 维持在一个常数,且 A/ $\gamma^2 \approx 1 \times 10^{-5}$ $\mu\Omega$ cm (K mol/mJ)², 所以这个比值被称为 Kadowaki-Woods 关系^[19]。

然而,也有部分重费米子化合物不满足 KW 关系,特别是 Yb 基的化合物, 比如 YbCu₅, YbInCu₄ 和 YbCuAl 等,它们的 KW 比值很稳定,维持在 *A*/γ² ≈ 0.4×10⁻⁶ μΩ cm (K mol/mJ)²。甚至还有一些 Ce 或 Sm 的化合物,也偏离了 KW 关系,如图 1.8 (a) 所示。N. Tsujii 等人^[20]为了解释这个 KW 偏离现象,基于费 米液体理论,提出了一个新的关系:

 $\tilde{A}/\tilde{\gamma}^2 = 1 \times 10^{-5} \,\mu\Omega \,\mathrm{cm} \,(\mathrm{K} \,\mathrm{mol/mJ})^2$

 $\tilde{A} = A/\frac{1}{2}N(N-1), \quad \tilde{\gamma} = \gamma/\frac{1}{2}N(N-1)$ (1.6)

其中 *N* 为准粒子简并数, \tilde{A} 和 $\tilde{\gamma}$ 分别为规范化后的 *A* 和 γ 。对于一个孤立的 离子, *N*=2*J*+1, *J* 是总角动量。在重费米子材料中, *N* 取决于晶体场劈裂能级 *E* 与近藤温度 *T_K*之间的竞争。当 *T_K* < E 时, 低温性质可以解释为近藤模型 *N* = 2 (*S* = 1/2),这也是大部分重费米子材料的 KW 比值不变的原因,因为它们的基 态是一个克拉默二重简并态 (Kramers doublet)。当 *T_K* > E 时,晶体场劈裂很小, 准粒子简并度都被压缩在了很低的温度,如图 1.8(a)中黄线,蓝线和红线所示, 分别对应 *N*=4, 6, 8。





(a) 不同基态简并度的重费米子材料中电阻率的温度平方系数 *A* 随电子比热系数 γ 的 变化。(b) 重费米子体系规范化后的 $\tilde{A} \sim \tilde{\gamma}$ 曲线, 且 $\tilde{A}/\tilde{\gamma}^2 = 1 \times 10^{-5} \mu\Omega$ cm (K mol/mJ)².

Figure 1.8 Kadowaki-Woods relation^[20].

(a) T^2 coefficient of electrical resistivity *A* vs *T*-linear coefficient of specific heat γ for heavyfermion systems with various ground-state degeneracy. (b) The renormalized $\tilde{A} \sim \tilde{\gamma}$ plot with $\tilde{A}/\tilde{\gamma}^2 = 1 \times 10^{-5} \,\mu\Omega \,\mathrm{cm} \,(\mathrm{K} \,\mathrm{mol/mJ})^2$.

图 1.8 (b) 展示的是规范化后的 $\tilde{A} \sim \tilde{\gamma}$ 曲线,几乎所有的重费米子材料都可

以画到一条直线上,但是仍有几个例外。比如 CePd₃,尽管它符合最初的 KW 关 系^[19],但鉴于它的 N 值为 6,所以偏离了 $\tilde{A} \sim \tilde{\gamma}$ 曲线,这或许和它的低载流子浓 度有关^[21]。类似的严重偏离行为在低载流子近藤半金属 CeNiSn 中也被观察到^[22]。 而还有一些其他的化合物,如 YbInAu^{2[23]},Yb₂Co₃Ga^{9[23]}以及本论文研究的准一 维材料 CeAu₂In₄,也偏离了 KW 关系,目前为止都还没有很好的解释。

1.2 量子相变与量子临界点

物质中的量子相变是指由竞争的相互作用引起的零温相变。当它们是连续的 相变时,会伴随有量子临界点的产生,同时在量子临界点附近由于量子涨落而演 生出大量新的奇异物态。因此,为了探索新奇量子物态,量子相变现象在很多凝 聚态物质中被广泛研究,从高 *T*_c铜氧化物超导体到量子霍尔体系^[24, 25]。重费米 子化合物是研究量子相变的典型材料,因为它们的能量尺度很小,很容易通过调 控外部参量(如磁场或压力)来诱发量子相变,从而产生量子临界现象^[15, 26-28]。

1.2.1 常规和非常规量子临界点

基态为重费米子顺磁态的近藤单态(Kondo singlet)代表一个宏观量子多体 图像,它赋予零温顺磁相一个量子序,这个量子序超出了朗道序参量的范式。由 于自旋可以任意取向,所以近藤单态的形成没有涉及任何的自发对称性破缺,也 就无法用朗道序参量来描述。从顺磁态靠近量子临界点(Quantum Critical Point, QCP)的过程中,近藤单态表现出两种不同的行为,分别对应两种不同的 QCP。

当进入零温反铁磁相后,近藤单态依然完好无损,此时唯一的临界自由度是 磁序参量的涨落。这种情况下,QCP 附近的反铁磁有序相可以用重电子顺磁相的 自旋密度波(SDW)序来描述。这种类型的 QCPs 是常规量子临界点,也称为 SDW 型量子临界点。CeCu₂Si₂ 是研究这类临界点的一个理想体系。在常压或者 低压下,该体系反铁磁 QCP 附近会产生重费米子超导^[3]。中子衍射实验揭示,由 于重整化后的费米面发生嵌套,反铁磁有序态变成了一个非公度的 SDW 态,且 有序磁矩很小,~0.1 μ_B/Ce^[29]。另外,CeCu₂Si₂ 顺磁态的非弹性中子散射研究证 实非公度 SDW 态附近存在量子涨落,且这个涨落对超导态的形成起主导作用^[30]。

另一种情况是近藤单态只存在于顺磁相,进入反铁磁相后近藤效应被破坏 (Kondo breakdown),同时伴随着*f*电子的局域化。这种包含有近藤效应破坏特 征的量子临界点称为非常规量子临界点,相应的相变归类为局域临界相变^[31,32]。 这类临界点最显著的特征是 QCP 附近费米面大小的急剧变化,从反铁磁态的小 费米面零温跳变到顺磁重费米子态的大费米面。YbRh₂Si₂ 是诠释这类 QCPs 一个 很好的例子^[33,34],它的奈尔温度 *T*_N=0.07 K。加磁场可以减弱反铁磁序,并连续 的将其抑制到量子临界点。霍尔效应在临界场 *B*_C 附近的转折证实其从小费米面



图 1.9 近藤效应失效型量子临界点。

(a)重费米子化合物 YbRh₂Si₂的等温标度霍尔系数随标度磁场的变化^[35]。图中在 B_c处 突变的宽实线代表数据外延到 T = 0 K 的极限。(b) YbRh₂Si₂ 的温度-磁场相图^[27], T*线 代表近藤失效交叉线。图中水平的误差棒指的是数据拟合时的偏差。

Figure 1.9 Quantum critical point involving a Kondo breakdown.

(a) Isotherms of the scaled Hall coefficient as a function of scaled tuning magnetic field in the heavy fermion compound YbRh₂Si₂^[35]. The jump (as seen in the thick lines) represents the limit of extrapolating the data to T = 0 K. (b) *T-B* phase diagram for YbRh₂Si₂^[27], where T^* line is the crossover line of Kondo breakdown. The horizontal error bars represent the fitting errors.

到大费米面的突变^[35],如图 1.9 (a)所示。在有限温度下,根据磁阻,霍尔和其他热力学量的测量结果描绘出的温度-磁场相图,可以很清晰地观察到一条温度 尺度 *T**线,这条线被称作近藤破坏线^[27](图 1.9 (b))。类似的近藤破坏量子临 界点现象在 CeCu_{6-x}Au_x 中也被观察到^[36]。

1.2.2 量子相新视野

重费米子的量子临界现象已被广泛地研究,上文所述的量子临界点物理图像 还是基于自旋 1/2 近藤格子体系中的近藤效应和 RKKY 相互作用竞争^[7]。越来越 多有意思的现象如量子临界相关的电子局域化和新量子相的形成,已经超出了经 典的 Doniach 相图,但可以被概括到更广阔的框架下。这中间其它的调控因子或 相互作用起了重要作用,比如阻挫(frustration)和晶格维度(dimensionality)。

前面提到的非常规量子临界点相图中,反铁磁相内近藤效应失效。如果近藤 格子具有自旋阻挫结构(比如三角格子或 kagome 格子等),阻挫引起的量子涨落 效应会使相图发生什么变化呢?图 1.10(a)展示的是在 Doniach 相图的基础上 考虑挫效应后的全局相图^[37-39](global phase diagram),其中 *J_K*调节近藤耦合强 度,*G*为阻挫强度参数^[40]。当近藤耦合比较弱且 *G*值很大时,近藤效应忽略不 计,系统会形成一个稳定且拥有小费米面的顺磁相 P_s,在这个顺磁相内可能会产 生金属自旋液体。最近,我们在几何阻挫体系 CePdAl 中观察到了一些金属自旋 液体相关的线索^[41]。如图 1.10(b)所示的压力-磁场相图,黄色区域的非费米液 体相对应左图的 P_s相,展示了阻挫引起的不同寻常的量子临界相,而关于这个 临界相的理解还需要进一步的工作。

在绝缘的局域磁矩体系中,除了引入阻挫来增强量子涨落效应外,降低系统的维度也会增强量子涨落效应,这一思想同样适用于重费米子金属体系。因此,寻找具有低维属性或者具有可调节维度使得 *G* 参数连续变化的重费米子材料引起了人们极大的兴趣^[42-44]。用分子束外延技术生长的高质量单晶薄膜似乎是一个有前景的方向,比如在超晶格材料 Celn₃/LaIn₃ 和 CeRhIn₅/YbRhIn₅ 中随着超晶格周期减少^[43,44],人们观察到了非费米液体的特征。这个非费米液体特征代表的是沿图 1.10 (a) 虚线 III 的 Ps 相还是沿虚线 1 反铁磁抑制后出现的量子临界行为,是一个将来值得研究的有趣问题。另一方面,人们可以通过调节系统到三维极限来减弱 *G* 参数^[42],立方化合物 CePd₂₀Si₃ 展现了沿图 1.10 (a) 虚线 II 所示的相



图,随着磁场的增加,系统从小费米面的反铁磁相变到大费米面的反铁磁相。

图 1.10 重费米子金属的全局相图。

(a)重费米子金属的全局相图^[35], *J_K*调节近藤耦合强度,*G*随阻挫(维度)自由度变化。P和AF分别代表顺磁相和反铁磁相,小标L和S代表大费米面和小费米面。(b)几何阻挫体系 CePdAl 的压力-磁场相图^[41]。

Figure 1.10 A global phase diagram for heavy fermion metals.

(a) A global phase diagram for heavy fermion metals^[35], where J_K tunes the Kondo coupling and *G* varies the degree of frustration (dimensionality). P and AF stand for paramagnetic and antiferromagnetic phases, and the subscripts L and S denote the Fermi surface being large. (b) *T-B* phase diagram for geometric frustration system CePdAl^[41].

1.3 近藤半导体简介

重费米子化合物中,近藤效应使得f电子能带与传导电子能带发生杂化,形 成重整化的能带。图 1.11 是基于平均场理论得到的杂化色散关系^[10],可以看到 重整化后的电子态密度显示了一个明显的杂化能隙。当化学势与能带交叠时,如 图 1.3 (b),则形成上文讨论的重费米子金属;当化学势刚好位于杂化能隙内时, 则形成近藤半导体,也称为近藤绝缘体 (Kondo insulator),能隙大小和近藤温度 T_K 接近。

截至目前,得到确认的近藤半导体材料也并不多见,主要包括如下材料: SmB₆,Ce₃Bi₄Pt₃,Ce₃Sb₄Pt₃,Ce₃Sb₄Au₃,Ce₃Sb₄Au₃,Ce₅Sb₄Au₃,CeFe₄P₁₂,CeNiSn, CeRhSb,CeRhAs,YbB₁₂,U₃Sb₄Pt₃,U₃Sb₄Pt₃,U₃Sb₄Pd₃,UNiSn,URhSb,UPtSn, UFe₄P₁₂等^[45-66]。这些材料除了 CeNiSn,CeRhSb,CeRhAs 是正交结构外,剩下 的都是立方结构。近藤半导体材料的共同特征是高温时独立的局域磁矩与传导电 子海相互作用,呈现顺磁金属行为,而低温时电子性质表现得像是窄带隙半导体。 研究这类材料的主要兴趣点在于它们有很强的量子多体效应,比如从光电导、输 运和热力学测量得到的能隙通常要比局域密度泛函近似(LDA)电子结构计算的 结果小接近一个数量级^[67-70]。强多体效应还体现在不同寻常的温度依赖性,如电 阻率在高温时显示近藤效应的 -ln*T* 关系,而在低温区域,由实验得到的半导体 能隙随温度发生变化。下面简单介绍一下近藤半导体化合物 SmB₆, Ce₃Bi₄Pt₃和 CeNiSn。



图 1.11 平均场理论下的近藤格子能带色散关系[10]。

近藤格子体系的能带经过重整化后,会形成能量尺度为*T*_K的杂化能隙。当化学势与重整化的能带交叠时,则体系为重费米子金属;当化学势位于杂化能隙中时,则体系为近藤绝缘体。

Figure 1.11 Band dispersion for the Kondo lattice by mean-field theory^[10].

A hybridization gap $(\Delta_g \sim T_K)$ is formed after the band renormalization. When chemical potential crosses the renormalized band, it should be a heavy fermion metal. When chemical potential lies at the hybridization gap, it should be a Kondo insulator.

SmB₆ 是第一个发现的近藤半导体材料^[45-47]。尽管该材料已经被广泛研究, 但对它的理解还有诸多困难^[71],原因在于其随温度变化的混合价态。同样的困难 也发生在近藤半导体 YbB₁₂上^[72,73]。最近,SmB₆又被预言为近藤拓扑绝缘体的 备选材料^[74,75],使得人们对它的理解又有了新的认识(下文再详细介绍)。SmB₆ 具有立方 CsCl 结构,在常压下是一个混合价态半导体。它的价态随压力增加连续升高,22 GPa 以上达到正三价。70 K 以上电阻率及载流子浓度与金属行为一致,而在 3 K 到 70 K 之间,由于能隙 ($E_g \sim 10 - 20 \ meV$)打开,电阻率上升几 个数量级,3 K 以下电阻率变平^[47](图 1.12 (a))。A. Barla 等人^[76]的高压比热实 验表明,SmB₆ 在临界压力 $P_c \approx 6$ GPa 下,能隙关闭,且由低压下的磁短程关联 态一级相变到磁有序态,有序温度为 12 K,饱和磁矩为 0.5 μ_B (图 1.12 (b))。



图 1.12 SmB₆的物性。

(a) SmB₆电阻率随温度的变化^[47],纵坐标取对数坐标。(b) SmB₆磁有序温度随压力的 变化^[76]。

Figure 1.12 Physical properties of SmB₆.

(a) Temperature dependence of resistivity on logarithmic scale for $SmB_6^{[47]}$. (b) The magnetic ordering temperature varies with the applied pressure^[76].

Ce₃Bi₄Pt₃的杂化带隙和理论计算值比较接近^[77,78],且随温度升高而减小(图 1.13 (b))。电阻率和霍尔系数在 45 K 以上表现出热激发行为,粗略估算激发能 在 50 K 左右,对应能隙为 100 K (如果费米能级位于能隙正中间)。如图 1.13 (a) 所示,随着 La 的掺杂,45 K 以下电阻率的上升变得平缓,甚至变平,表明在这 个区域有杂质载流子主导电输运过程^[79]。近藤半导体的能隙是由杂化效应产生的, 外加强磁场能使能隙闭合,从而过渡到近藤金属。Jaime 等人^[80]在高达 60 T 的脉 冲强磁场下测量了 Ce₃Bi₄Pt₃ 的比热,并拟合得到低温下的电子比热系数 γ_H ,如 图 1.13 (c) (d) 所示。 γ_H 随磁场升高单调递增,并在 40 T 以上达到饱和,为 $\gamma_H = 62 \pm 3$ mJ mol⁻¹ K⁻²。 γ_H 在高场下的值定量的与基于 Ce₃Bi₄Pt₃ 金属基态下


*T_K*的模拟值一致,说明 Ce₃Bi₄Pt₃的确在磁场的作用下由近藤绝缘体演化成近藤 金属。

图 1.13 Ce3Bi4Pt3 的物性。

(a) Ce₃Bi₄Pt₃ 掺 La 归一化后的电阻率^[79]。(b) 实线为基于平均场计算的能隙随温度的 变化^[77]。另外两条分别是从电阻率和热电势拟合得到的能隙。(c) *C/T* 随 *T*² 在不同磁场下 的变化,最高场到 60 T^[80]。(d) 索末菲系数 γ_H 随磁场的变化^[80]。

Figure 1.13 Physical properties of Ce₃Bi₄Pt₃.

(a) The normalized electrical resistivity of La-doped Ce₃Bi₄Pt₃^[79].(b) The temperature dependence of the gap in the mean field solution (solid line) ^[77]. The other two lines represent the gap estimated from resistivity and thermopower, respectively. (c) Specific heat divided by temperature versus T^2 for different magnetic fields up to 60 T^[80]. (d) Sommerfeld coefficient γ_H versus magnetic fields^[80].

CeNiSn 的杂化带隙很小,大概是 10 K^[54,81]。有实验表明这个材料在低温下 能隙打开时依然有很小的重电子浓度^[82]。那么问题随之而来:这个材料在低温下 是否真的是近藤绝缘体,存在少量传导电子是否是本征的行为? Nakamoto 等人 ^[82]关于 CeNiSn 单晶样品的详细电阻率测量或许可以很好地解答这个问题。他们 用不同的方法准备了四个单晶样品,纯度由 #1 到 #4 逐渐提升(样品 #1 纯度 最低,#4 纯度最高),电阻率沿着三个不同的主轴方向分别如图 1.14 所示。可以 看到,CeNiSn 的电阻率行为和样品品质密切相关。样品 #1 10 K 以下的电阻率 上升行为在各个方向都最为显著。随着纯度提高,电阻率上升越来越弱,纯度最 高的样品(#4)在低温下电阻率最小。a 轴方向的电阻率在 13 K 附近有一个微 峰,且随着杂质的减少变得更加明显,这和近藤格子的相干性有关。另外,含杂 质最少的样品 #4 在 a 轴方向的电阻率随温度降低一直下降,表现出金属行为。 这些结果说明 CeNiSn 的基态不是半导体,而是含有赝能隙的半金属,且这个赝 能隙在 a 轴关闭。含杂质较多的样品在 10 K 以下的显著电阻率上升行为表明赝 能隙内的杂质载流子具有很强的局域性。





四个不同的 CeNiSn 单晶样品在三个晶体主轴上电阻率随温度的变化。

Figure 1.14 Temperature dependence of resistivity for CeNiSn^[82].

Temperature variation of resistivity along the three principal axes for four different CeNiSn single crystals.

1.4 关联拓扑物态的研究进展

除了近藤格子体系,稀土化合物中的关联拓扑物态也是我们研究的重点。拓

18

扑物态是过去 40 年凝聚态物理领域的一个重要发现,它打破了经典的朗道对称 性破缺理论,其中蕴含着量子霍尔效应和拓扑超导等诸多重要的物理问题,是目 前凝聚态物理学的前沿研究领域。近十年来,拓扑量子材料的研究取得了长足的 进步,众多新的拓扑量子材料一一被实验证实。最近,有人对无机晶体结构数据 库(ICSD)里的大约 25000 个材料进行模拟计算,发现其中接近 27%的材料含 有拓扑非平庸的电子能带结构^[83,84]。这意味着即使是在关联体系,也应该有大量 的材料含有拓扑相。拓扑近藤绝缘体 SmB₆就是一个很好的例子^[74],尽管它的拓 扑态还和不同宇称能带之间的杂化有关。

理论物理学家 Po-Yao Chang 和 Piers Coleman 指出^[85], 拓扑(外尔)近藤半 金属是近藤绝缘体和拓扑近藤绝缘体之间的拓扑量子临界点,并存在于非中心对 称的近藤格子化合物中。最近,关于拓扑近藤半金属材料的理论预测和实验证实 也取得了一些进展^[86-90]。此外,含有磁有序基态的拓扑材料由于磁性和拓扑能带 的相互耦合,会产生很多有趣的现象,比如巨大的反常霍尔/能斯特效应,甚至是 高温反常量子霍尔效应^[91-96]。磁性拓扑材料也经常表现出一定的电子关联行为。 总之,拓扑物理和关联效应的结合,使得量子多体体系的物态变得更为丰富,进 一步加深人们对关联物理的认识。下面的小节,我们将对这些体系做简单介绍。

1.4.1 拓扑近藤绝缘体

SmB₆是最早发现的近藤绝缘体,该材料在液氦温区(实际上是3K以下) 表现出的电阻率平台非常令人费解(图1.12(a))。2010年,Maxim Dzero等人 ^[74]提出近藤绝缘体可以形成强关联版本的Z₂拓扑绝缘体,如图1.15所示,SmB₆ 的低温电阻率平台可以很自然地理解为拓扑表面态造成的。

随后,有多个实验组用不同的方法证实了 SmB₆低温拓扑表面态的存在。比如 Kim 等人^[97]用霍尔条(Hall bar)的方法测量了同一样品不同厚度的霍尔效应,测量结果如图 1.16 所示。高温时,霍尔系数的大小与样品厚度有关联,随样品厚度增大而增大,表明是体态贡献;而在 4 K 以下时,霍尔系数保持不变,与样品厚度无关,显示出二维表面态的贡献。最能直接展示拓扑态的实验当属角分辨光电子能谱(ARPES)实验,丁洪教授组^[98]用瑞士光源首次对 SmB₆开展了自旋极化的 ARPES 测试,发现表面态的电子自旋具有和动量相关的极化现象,强有力地说明了 SmB₆的拓扑性质。

19

尽管 SmB₆的早期实验的反常结果可以完美地被拓扑表面态解释,但新的实验又产生了很多新的问题。比如不同实验手段测得的表面态的电子有效质量各不相同,量子振荡^[99]和平面结隧穿谱^[100]的结果大约是 0.2-1.0 me; ARPES 测量中^[101]大约是 3-15 me; 而扫描隧道谱中^[102]高达 100-1000 me。另外,因为体态的绝缘性,SmB₆的量子振荡没有表现在电阻率的测量上,而在同样是近藤绝缘体的YbB₁₂上却发现了电阻率的量子振荡^[103],很不可思议。因此近藤拓扑绝缘体还有很多未解之谜,亟待人们去进一步探索。



图 1.15 拓扑近藤绝缘体的形成[74]。

图左指的是拓扑平庸的能带绝缘体。图右是奇宇称的f电子能带与偶宇称的传导 d 电子能带在高对称点交叉反演形成的拓扑绝缘体,每个能带交叉点处产生一个含有自旋动量锁定表面态的狄拉克锥。

Figure 1.15 The formation of topological Kondo insulator^[74].

The left side represents topologically trivial band insulator. The right side represents topological insulator with band crossing of even- and odd-parity states (d band and f band) at an odd number of highsymmetry points. Each band crossing generates a Dirac cone of spin-momentum locked surface states.



图 1.16 SmB₆的表面态霍尔效应^[97]。 Figure 1.16 Surface state Hall effect in SmB₆^[97].

1.4.2 拓扑近藤半金属

前面已经提到, 近藤格子化合物中的f 电子能带会和传导电子能带在低温下 发生杂化, 形成重整化的能带, 并产生杂化能隙。当化学势与能带交叠时, 形成 重费米子金属; 当化学势位于能隙内时, 形成近藤绝缘体; 而近藤半金属处于两 者之间。弱相互作用的半金属因为自旋轨道耦合作用, 可以形成拓扑相, 比如最 先被实验证实的外尔(Weyl)半金属 TaAs^[104]。近藤半金属由于 4f 电子的作用, 本身具有很强的 SOC, 还伴随有强关联性。理论研究发现, 它们同样可以具有拓 扑非平庸的能带结构。在某些非中心对称的近藤半金属中, 由于近藤效应的作用, 使得外尔点(Weyl points)在重费米子能带上出现, 比如 CeRu4Sn6 和 Ce₃Bi4Pd₃ 等^[86, 89]。

CeRu₄Sn₆是体心四方结构,但不含对称中心,早期的报导表现出了一些近藤绝缘体的特征^[105]。Xu等人^[86]通过可以处理*f*电子强关联效应的LDA+Gutzwiller方法计算了CeRu₄Sn₆在低温下的准粒子能带结构,发现其含有两类共八对不同的外尔点,分别为I型和II型,如图1.17所示。与弱关联的外尔半金属不同,CeRu₄Sn₆的外尔费米子来源于4*f*电子的强关联效应,因此对Ce离子的价态很敏感。通过压力或掺杂等调节Ce离子价态,有可能让其从拓扑非



图 1.17 CeRu4Sn6 的能带图与外尔点的分布^[86]。

左图是利用 LDA+Gutzwiller 方法计算得到的重整化能带图, 插图显示的是外尔点存在于一个小能隙附近。右图是 CeRu4Sn₆ 八对外尔点在布里渊区内的分布。

Figure 1.17 Band structure and Weyl-point distribution for CeRu₄Sn₆^[86].

The left side is the renormalized band structure calculated from LDA+Gutzwiller. The inset shows Weyl points existing nearby the small gap. The right side show the distribution of the eight pairs of WPs in the Brillouin zone of CeRu₄Sn₆.

平庸到拓扑平庸,甚至是发生拓扑相变。这种可以通过外界参数的调节来改变其 拓扑性是近藤外尔半金属区别于其他拓扑半金属的重要特点。值得一提的是我们 曾对 CeRu4Sn6 做过高压下电阻测量的实验^[106],发现其随着压力增加(到 22.9 GPa)杂化能隙变大,且在低温下出现类似 SmB6 的电阻平台,这可能和它的拓 扑态有关。更深入了解其非平庸拓扑相演化的实验还有待进一步开展。

Ce₃Bi₄Pt₃ 是众所周知的拓扑绝缘体,呈非中心对称的体心立方结构,空间 群为 220 号的 I43d^[48,79]。Lai 等人^[88,89]通过理论计算预测 Ce₃Bi₄Pt₃ 掺 Pd,可以 由拓扑近藤绝缘体过渡到外尔近藤半金属。S. Dzsaber 等人^[88]的热力学实验表现 出 Ce₃Bi₄Pd₃ 外尔近藤半金属的特征。Pd 和 Pt 是元素周期表上同一主族不同周 期的元素,两者相对原子质量差别甚大,因此两者之间的 SOC 差别也很大。实 验发现,从 Ce₃Bi₄Pt₃ 掺杂到 Ce₃Bi₄Pd₃,体系由近藤半金属变成了近藤半导体(图 1.18 (a)),说明 SOC 在其中起了很大作用。另外,Ce₃Bi₄Pd₃的低温比热展示出 很好的 *βT*³ 关系 (图 1.18 (b)),且*β*值(红线斜率)远大于声子贡献(黑线斜 率)。而在外磁场 7 T 的作用下,*β*基本不变,这排除了三维反铁磁磁振子的贡 献。他们认为这个大的*β*值来源于体电子态的线性色散,证明 Ce₃Bi₄Pd₃是外尔 近藤半金属。Ce₃Bi₄Pd₃ 的这些特征为探索其他外尔近藤半金属提供了一个很好 的参照。



图 1.18 Ce3Bi4Pd3 的物性^[88]。

(a) Ce₃Bi₄Pd₃ 掺 Pt 的归一化电阻,逐渐从一个近藤绝缘体过渡到一个近藤半金属。(b)
 Ce₃Bi₄Pd₃ 在磁场为 0 和 7 T 的比热曲线 (*C/T* vs *T*²)。

Figure 1.18 Physical properties of Ce₃Bi₄Pd₃^[88].

(a) The scaled resistance of Pt doped Ce₃Bi₄Pd₃, which changes from a Kondo insulator to a Kondo semimetal. (b) Specific heat divided by the temperature versus T^2 with B = 0, 7 T.

1.4.3 磁性外尔半金属

三维狄拉克半金属,可以被视为三维石墨烯,最早在 Na₃Bi^[107]和 Cd₃As₂^[108] 上被实验证实,而狄拉克半金属可以通过打破时间反演或空间反演对称变成外尔 半金属。外尔费米子首先被 Lv 等人^[104]在非磁性的 TaAs 上发现,随后人们又将 目光瞄向时间反演被打破的磁性外尔半金属。最近,有多个磁性外尔半金属材料 被实验证实,如 Co₃Sn₂S₂, Mn₃Sn/Ge, Co₂MnGa, YbMnBi₂和 GdPtBi 等^{[93,94,109-^{115]}。}

 $Co_3Sn_2S_2$ 是一个具有三角格子(kagome lattice)结构的铁磁半金属化合物, $T_C = 177 \text{ K}_{\circ}Liu 等人^{[94]}$ 最先通过磁输运测量揭示了这个材料的外尔费米子特征。



图 1.19 Co₃Sn₂S₂ 的霍尔效应和 ARPES 结果。

(a) Co₃Sn₂S₂的反常霍尔电导率(σ^A_H),纵向电导率(σ)和反常霍尔角(σ^A_H/σ)随温度变化曲线^[94]。(b)理论计算的费米面(i)和实验测得的费米面(ii)作比较,(i)中的绿点和品红点表示手征相反的外尔点^[109]。(c)ARPES实验在 10 K 测得的外尔点处线性交叉能带^[109]。

Figure 1.19 Hall effect and ARPES results for Co₃Sn₂S₂.

(a) Temperature dependences of the anomalous Hall conductivity (σ_H^A), the longitudinal conductivity (σ), and the anomalous Hall angle (σ_H^A/σ)^[94]. (b) Comparison between the calculated Fermi surface (i) and the experimentally measured Fermi surfaces (ii). The magenta and green dots in (i) represent the Weyl points with opposite chirality^[109]. (c) Linear band crossing at a Weyl point probed by the ARPES measurements at 10K^[109].

他们发现 Co₃Sn₂S₂ 不仅表现出纵向负磁阻行为,还展现出巨大的本征反常霍尔 效应和反常霍尔角。纵向负磁阻行为是外尔点手征反常的表现之一。Co₃Sn₂S₂的 反常霍尔电导率(σ_H^A)和霍尔角(θ_H)在 90 K 分别高达 1130 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 和 20% (图 1.19 (a)),比其它典型的磁性体系要大一个数量级,如此大的 σ_H^A 和 θ_H 与 这个材料拓扑量子态的巨大贝里曲率(Berry curvature)有关。随后,ARPES 实 验^[109]观察到了表面费米弧和外尔点处的线性体能带色散(图 1.19 (b), (c)), 证明 Co₃Sn₂S₂ 是一个铁磁外尔半金属。

Mn₃Sn 是一个六角结构的反铁磁体, $T_N \approx 420 \text{ K}^{[110]}$ 。尽管它的饱和磁化很 小(~0.002 μ_B /Mn),但表现出了巨大的反常霍尔效应^[116]和反常能斯特效应^[92]。 此外,它在磁场和电流平行时表现出正的磁电导行为^[110]。这些反常的输运性质 和它的外尔费米子态有关,而它的外尔态也被理论和 ARPES 实验证实^[110]。在这 个材料中,不考虑 SOC 时电子-空穴能带交叉,在 *K* 点周围形成一个点环 (nodal ring)。如果加入 SOC,时间反演对称破缺会提高自旋简并度,同时导致能带交叉 产生外尔点。由于外尔点出现在电子口袋和空穴口袋交叉的位置,使得外尔锥 (Weyl cones)严重倾斜,形成所谓的第二类外尔半金属 (图 1.20)。值得一提的 是同结构的化合物 Mn₃Ge 也被发现是类似的外尔半金属材料^[111]。



图 1.20 Mn₃Sn 外尔点的分布和沿 H-K-H 高对称线的色散图^[110]。

Figure 1.20 Distribution of Weyl points and dispersion along H-K-H high symmetry line for Mn₃Sn^[110].

还有一种产生外尔点的方法是通过外磁场调节,使得狄拉克半金属或零能隙 半导体发生时间反演对称破缺,比如非磁性半金属 Na₃Bi 的狄拉克锥在外磁场的 作用下演化为外尔锥^[117]。人们认为这种在外磁场驱使下形成外尔态的本质原因 和塞曼劈裂或传导电子能带劈裂有关。面心立方半哈斯勒(half Heusler)化合物 GdPtBi 是一个零能隙的磁性半导体,反铁磁相变温度 *T_N*=9.2 K,它是第一个通 过外磁场调节产生外尔点的磁性材料^[114]。GdPtBi 的外尔态可由输运性质表征, 包括手征反常引起的纵向负磁阻和巨大的本征反常霍尔效应^[115],如图 1.21 所示。 类似现象在其他同结构的半哈斯勒化合物中也被观察到,如 NdPtBi 和 TbPtBi^[118]。



图 1.21 GdPtBi 的纵向负磁阻和反常霍尔电导率[115]。

(a) GdPtBi 的纵向负磁阻行为。(b) 霍尔电导率在 2 K 到 40 K 间随磁场变化的色彩图。
Figure 1.21 Longitudinal magnetoresistivity and anomalous Hall conductivity of GdPtBi^[115].
(a) Longitudinal magnetoresistivity behavior of GdPtBi. (b) Colour plot of Δσ_{xy} for T between
2 K and 40 K and B from 0 to 14 T.

1.5 本论文的研究动机和目标

传统的 Doniach 相图描绘了重费米子体系中近藤效应与 RKKY 相互作用之 间的竞争所导致的量子态演化过程。这种竞争可以通过控制外界参量的变化(如 压力、磁场和化学掺杂等)来调节,这也是实现量子临界点的重要手段。当体系 引入阻挫或者改变晶格维度时,相应的量子涨落将会影响 Doniach 相图,可能导 致更为丰富的量子相的形成。当体系载流子浓度较低时,系统会形成重费米子半 导体或半金属,甚至出现近藤欠屏蔽的奇异基态性质。在近藤半导体和半金属体 系中,如果考虑自旋轨道耦合的作用,系统有可能会表现出拓扑相关的物态,比 如近藤拓扑绝缘体和磁性外尔半金属等。因此,在稀土基关联体系中,通过引入 阻挫、维度等不同调控自由度以及考虑能带拓扑性,可以期待产生许多新的奇异 量子物态。 稀土基金属间化合物作为典型的关联材料,是探索上述奇异量子物态的重要 平台。目前为止,相关研究已经取得了很多进展 比如在阻挫近藤格子中发现了 量子自旋液体备选材料 Pr₂Ir₂O₇,在近藤绝缘体 SmB₆中发现了拓扑电子态等。 本论文的目标是基于新型稀土基关联量子材料的探索,进一步研究晶格维度、载 流子浓度以及能带拓扑性对关联量子物态的影响。

第2章 样品制备与表征

2.1 样品制备方法

在凝聚态物理研究中,样品制备是很重要的环节。根据目标样品及其组成元 素的物理和化学性质,需要选择适当的制备方法。比如合成一个单晶样品,通常 可以采用助熔剂、Czochralski、气相传输、光学浮区炉、固态反应等方法。本文 研究的是稀土基金属间化合物块体材料,这一类材料由于组成元素的熔点较高, 相互之间的互溶性较好,所以主要采用以下三种合成方法:电弧熔炼法、固态反 应法以及助熔剂法。

2.1.1 电弧熔炼法

电弧熔炼法是合成多晶样品,探索新材料最简便常用的方法。它适用于合成 由沸点较高元素组成的化合物。在这个过程中,首先把原料块(尤其是金属)放 入电弧炉的铜坩埚中(如图 2.1 (b)所示),封闭腔体。反复洗气 3 到 4 次,把 腔体抽到高真空状态。然后往腔体内注入 0.7 个大气压的氩气,打开给铜坩埚降 温的水冷机,准备熔炼。由钨电极尖端与铜坩埚之间产生的高压电击穿腔体内的



图 2.1 电弧炉。

(a) 电弧炉整体搭配。(b) 腔体构造,上面是钨电极,下面是铜坩埚。

Figure 2.1 Arc furnace.

(a) The overall accessories of arc furnace. (b) The configuration of furnace chamber, where the upper is tungsten electrode and the lower is copper crucible.

氩气而产生电弧,来给原料加热,温度可以高达 2000-3000℃。熔炼目标样品前, 先加热铜坩埚其他孔内预先放好的锆片,以除去腔体内剩余的氧气。当所有原料 都熔在一起形成一个球时,移开钨电极,待冷却后把样品翻面,反复翻面熔炼 6 到 7 次,使所有原料混合均匀并形成目标样品。

另外,经过电弧熔炼得到的样品通常需要在较低的温度退火,以形成我们需要的热力学稳定相。退火的过程是将经过电弧熔炼后的样品封到高真空的石英管内。如果样品和石英玻璃反应的话,可以先用钽片包住样品,再封入石英管中。然后放到马弗炉内加热到一定温度,并保持在此温度几天以达到退火的目的。电弧熔炼法比较简单,而且用起来很方便,合成样品快速。但是,相对固态反应法和助熔剂法,更难以控制以形成目标材料,特别是对于一些易挥发的元素,基本无法适用。

2.1.2 固态反应法

固态反应法既可以合成多晶样品,也可以合成单晶样品。通常,合成多晶的 过程如下:将按目标样品化学式原子量配比好的原料在研钵里研磨成粉末,并混 合均匀。然后把混合后的粉末倒进压片磨具内(图 2.2a)并在压片机(图 2.2b) 上进行压片,压力大小视模具尺寸而定。如果有元素在空气中容易被氧化或容易 被空气污染,此过程须在手套箱内进行。接下来就是把压过片的原料封进高真空 的石英管中,最后放入马弗炉内按设定程序烧制,所设定的最高温度应足够使原



图 2.2 压片装置。

(a) 压片模具。(b) 小型压机。

Figure 2.2 Pelleting equipment.

(a) Pelleting mold. (b) Hydraulic press.

料熔化并相互扩散以形成目标相。值得一提的是,固态反应法合成多晶样品通常 一个加热周期是不够的,需要将加热处理后的样品再次进行研磨,压片,烧制, 这样反复两到三次,才能得到纯相。如果用此法合成单晶样品的话,只需要待高 温反应后再慢慢降温,就可以得到纯相,不需要反复操作。

2.1.3 助熔剂法

在凝聚态物理研究中,相较于多晶样品,单晶样品的需求更为迫切。如果是 单晶样品,我们更容易通过解析的方法得到未知的晶体结构。此外,在物性测量 时,可以通过对单晶样品不同晶体轴方向的测量,得到其各向异性的物理性质, 以对它的物性做更充分地理解。助熔剂法是制备单晶样品最简单也是最常用的方 法,而且用此法通常能够获得较高质量的单晶。只是有时候生长出来的单晶样品 很小,只达百微米量级,比如我用锡(Sn)作助熔剂,生长得到的重费米子外尔 半金属 CeRu4Sn6单晶样品(图 2.3)只有 300-500 微米左右。下图是部分我在攻 读博士学位期间用助熔剂法生长的 Ce 基化合物单晶样品展示:图中红色格子表 示 1×1mm²,可以看到好几个样品的尺寸都在 1mm 之内。



图 2.3 助熔剂法生长的部分单晶展示。

Figure 2.3 Some single crystals prepared by flux method.

助熔剂法生长样品是指样品在金属熔液中结晶,类似于氯化钠晶体在水溶 液蒸发的过程中析出。不同于化学实验里的水或有机溶剂,这里的助熔剂通常是 熔融的金属,比如铝或锡。图 2.4 展示的是自助熔剂法单晶生长的过程:把目标 产物的原材料装进氧化铝坩埚,作为助熔剂的材料要多放点,以帮助降低原料及 混合物的熔点。然后将氧化铝坩埚封入高真空的石英管中,封管之前需要在坩埚 上面铺一层石英棉,作为坩埚与石英管之间的缓冲材料,防止最后高速离心分离 样品与助熔剂时石英管被震碎。封好的石英管放入马弗炉内根据设定好的程序加 热,待所有原料都熔化后再缓慢降温,使得晶体成核并逐渐长大,这一过程需要 几天甚至几周。随着程序加热并缓慢降温,样品最后保持在高于助熔剂熔点的某 一温度,把石英管翻转过来放入离心机内作高速离心,从熔融的助熔剂中分离出 目标样品。



图 2.4 自助熔剂法单晶生长过程。 Figure2.4 Schematic of a self-flux crystal growth process.

助熔剂法生长单晶的过程看似简单,实则不然,最终能否得到令人满意的目标样品受多重因素的影响。首先最重要的是助熔剂的选择,选择助熔剂的时候, 一定要注意助熔剂不能与目标样品发生反应,最好也不能跟原材料反应形成稳定的杂相。此外,助熔剂本身的熔点低、性质稳定、是否易于处理、价格便宜,也 值得考量,表1是我对常用的元素助熔剂做的一个总结。控制助熔剂与目标产物 的比例以及降温速率也是非常重要的一环,通常我们可以调研各不同元素间相互 反应的相图以及历史文献,来确定元料比例和控温程序,但更多的是要通过实验 来摸索最合适的方案。详细的助熔剂法生长单晶可参考 Mercouri G. Kanatzidis 等 人的综述文章^[119]。

表 2.1 常用元素助熔剂的物性及其适用性

助熔剂	熔点(℃)	性质 适用性		
Al	660.3	易溶于酸碱溶液,常用此溶液去 除助熔剂,可与石英玻璃反应。	一般用于合成含铝的化合物和硼 化物,例如 RB ₆ , R 为稀土元素。	
Ga	29.7	熔点低,沸点高,能浸润玻璃,可 与酸碱反应,易粘附样品表面。	一般用于合成含镓的化合物。	
In	156.6	熔点低,溶于酸,可与很多金属形成合金,超导转变温度为3.4 K。	适用于合成 ThCr ₂ Si ₂ 类材料以及 含铟的二元或三元化合物。	
Sn	231.9	熔点低,柔软,溶于酸,超导转变 温度为 3.72 K。	适用于合成磷族化合物以及含锡 化合物。	
Pb	327.4	熔点低,溶于酸,作助熔剂常用醋酸和双氧水的混合物去除,超导转变温度为7.193 K。	适用于合成磷族化合物。	
Sb	630.6	熔点高, 常温下不与酸发生反应。	适用于合成一些稀土基的二元或 三元化合物。	
Bi	271.3	熔点低,性质稳定,不容易与其它 金属形成化合物,不溶于酸。	适用于合成含铋化合物以及各类 稀土基金属间化合物。	

Table 2.1 Properties and applicabilities of common elementary flux

2.2 样品结构表征

样品制备完成后,通常需要先对其结构进行表征。常用的方法是粉末 X 射 线衍射和单晶 X 射线衍射解析。粉末 X 射线衍射是把样品磨成粉末,摊开在载 玻片上,然后将载玻片卡入粉末衍射仪的样品台,准备测试。我们实验室配备的 是由日本岛津(SHIMADAU)公司生产的 XRD-7000 X 射线衍射仪(图 2.5), 利用 Cu 的 Kα放射源产生的 X 射线在室温下进行测试及数据采集。采集得到的 数据可以用来分析样品的纯度,以及通过数据卡片比对样品的成相。粉末 X 射 线衍射的数据也可以简单用软件,比如 POWDER X,计算晶体结构和晶格常数。 如果所合成的样品是个新相,通常需要采用单晶 X 射线衍射解析的方法来判断 晶体结构以及得到详细的晶体参数。单晶 X 射线衍射仪还可以用来给单晶样品 定晶向。此外,能量色散 X 射线能谱(EDX)常被用来确定新样品的化学式或者 化学元素比例。



图 2.5 粉末 X 射线衍射仪。 Figure 2.5 Powder X-ray diffractometer.

2.3 样品物性表征

除了样品的纯度与结构表征外,物性表征是一个研究项目的重中之重。我的研究课题是关于新型关联量子材料的输运和热力学物性研究,包括电输运性能、热输运性能、磁化率以及比热的测试。这些测试都是基于我们实验室配备的综合物性测量系统(PPMS)、³He-⁴He稀释制冷机和极端条件公共实验室的振动样品磁强计(VSM)等仪器,下面我将介绍几个和本论文密切相关的物性表征方法。

2.3.1 电输运测量

电输运测量包括电阻率和霍尔效应的测量,它能很好地帮助我们了解材料的 导电性能,辨别材料的相变特征,判断材料的载流子浓度和迁移率等物性,是一 项简单又实用的测量手段。前文也提过,通常用助熔剂法生长的单晶样品比较小, 而且我们研究的都是金属或者半金属等电阻不太大的样品,所以多采用四线法测 量。典型的四线法测电阻率和霍尔如图 2.6 所示,外边两侧的引线作为电流线, 中间两根引线作为电压线,引线可以是铂丝或铜丝,通常用银胶固定在样品表面。 对于极低温下的测量,为了尽可能减小接触电阻,有时也采用点焊法将导线焊接 在样品上。

2K以上的电输运测试都是在综合物性测量系统上完成。该设备(图 2.7(a)) 是由量子设计公司生产的,可以测到高达9T的强磁场以及低至1.8K的极低温。 根据不同的测量需求可以给 PPMS 配备各种不同的选件,比如常用的选件有电阻 率(Resistivity)、比热(Heat Capacity)和热输运(Thermal Transport)等。测电 阻时,只需要将准备好的样品托(图 2.7 (b)为 PPMS 电阻托)放进样品腔内, 根据样品设定电流(通常<1mA), 抽真空后按设定程序运行即可。



图 2.6 四线法测电阻率和霍尔示意图。

Figure 2.6 Four-contact schematics for resistivity and Hall measurement.



图 2.7 综合物性测量仪。

(a)综合物性测量仪及其配件。(b)电阻测量托。

Figure 2.7 Physical property measurement system (PPMS).

(a) PPMS and it's accessories. (b) Resistivity puck.

如果需要测到更低的温度,这时候就要用到³He-⁴He 稀释制冷机。图 2.8 为 我们实验室的稀释制冷机,温度最低可以降到 30 mK,磁场最高达到 14 T。稀释 制冷机的原理如下:³He-⁴He 的混合液体在温度高于 0.86 K 时,液态 ³He 能以任 意比例溶解在液态 ⁴He 中。当混合液的温度降到低于 0.86 K 后,混合液体分离 成两种相,含 ³He 多的相称为浓缩相,而含 ³He 少的相则称为稀释相。在 0.86 K 以下的任一温度都对应一定³He 含量的稀释相和浓缩相,并达到相之间平衡。当 从稀释相中抽走³He 时,为了保持两相的平衡,则浓缩相中的³He 通过相界面进 入稀释相来补充被抽走的³He 原子。通过计算可以知道³He 在稀释相中的焓和熵 比在浓缩相中要更大,所以这种稀释过程需要吸收热量,因此达到冷却的目的。



图 2.8 ³He-⁴He 稀释制冷机。

Figure 2.8 ³He-⁴He dilution refrigerater.

电输运测量前,关于样品准备有几点是值得注意的:1. 当样品特别小时,可 以先把样品固定在导热良好的绝缘蓝宝石基片上,防止小样品遗失;2. 霍尔信号 一般比较小,特别是某些金属样品,所以测量霍尔的样品要尽量磨薄,大概在0.1-0.2 mm 左右,接线时电压线要对称;3. 测量极低温的电输运时,为了得到更可 观的电压信号,引线与样品的接触电阻要尽可能地小,尽量不超过1 欧姆,最好 采用点焊机接线。

2.3.2 热输运测量

热输运测量包括热电势、热导率和能斯特系数的测量,它能够帮助我们了解 材料的导热和热电转换性能,对材料的载流子类型,费米面附近的电子态密度等 微观物理能起很好的判断作用。我们的热输运测试都是基于 PPMS 完成的,实际 上,PPMS 自带有热输运测量的选件,测量起来非常方便,只不过作为一个商用 设备,为了接线方便,测量准确,它选用了宽度为 0.8 mm 的铜条作为引线,所 以只能测 3 mm 以上的样品。对于更小的样品,我们自己搭建了一套 PPMS 外接 设备来测量热输运,通过 Ni 标样的校准后,最小可以测到 1 mm 的样品。热输 运测量的原理如图 2.9 所示,给加热电阻通电流,产生热量(*Q*)。热流流过样品, 产生电势差(*V*)和温度差(*ΔT*)。左端的热沉是为了建立样品的基准温度以及稳定 的温度差。不论是测量热导率(*κ* = *Q*/*ΔT*)还是热电势(*S* = *V*/*ΔT*),测量的关键在于 能否准确测出样品的温差(*ΔT*),不同于 PPMS 商用设备采用的温度计测温差,我 们自搭建设备采取的是用金铁-铬镍热电偶测量温差。为了防止漏热,电压线采 用 20 微米的锰铜丝。图 2.10 左边分别为自搭建设备所用的热输运 puck 和 PPMS 自带的热输运 puck,右边分别为各自的样品接线示意图。



图 2.9 热输运测量原理图。

Figurre 2.9 Schematic of thermal transport measurement.



图 2.10 热输运测量样品托。

(a) 左边两个为自制的样品托,右边是 PPMS 自带的样品托。(b) 和(c) 分别是各自的样品接线图。

Figure 2.10 Pucks for thermal transport measurement.

(a) The left two are home-made pucks, the right one is PPMS puck. (b) and (c) are sample wiring schemes.

热输运测量也有几个值得注意的点: 1. 搭在样品上测量温差的两个接触点 要尽可能的远,使温差足够大,便于采到合适的数据。2. 热电偶的两个焊点不能 太大,直径最好不大于 0.25 mm,这样便于测量小样品。3. 样品要悬空安装,并 在高真空环境内测量,防止漏热。

2.3.3 比热测量

比热测量对于理解材料电子结构和磁性相变是一项非常重要的表征手段,它 也是基于 PPMS 自带选件完成的。PPMS 自带比热选件采用的是热弛豫法测量比 热。热弛豫法测量比较简单,重复性也很好,很容易就可以得到较好的实验数据。 图 2.11 是比热测量的装置,一块经过打磨的小样品用导热真空脂(N-grease)粘 在蓝宝石样品台上(图 2.11a 所示)。样品台底下装有加热器和温度计,并由四对 低热导导线悬空固定,铂金导线具有传热和导电功能。由于铂金导线非常的脆弱, 所以安装样品时需要把比热 puck 插在 puck 基座上,并用一个小的吸附泵抽(图 2.11b 所示)底下的空气,使蓝宝石样品台紧紧吸附在基座上,避免样品台悬空。



图 2.11 比热测量装置。

(a)比热样品托。(b)小吸附泵。

Figure 2.11 Equipments for specific heat measurement.

(a) Specific heat puck. (b) Small absorption pump.

当样品和样品台之间的热接触比较差,使得两者之间有一定的温差时,比热 软件会采用 2 – τ模型来拟合原始数据。如下图 2.12(a)所示,2 – τ模型分别 模拟的是比热 puck 与样品台之间的热弛豫过程和样品台与样品之间的热弛豫过 程,其对应的热流方程如下:

其中, C_a 是 puck 的背景比热, C_p 是样品比热, T_0 是环境温度, $T_a(t)$ 是样品台温度, $T_p(t)$ 是样品温度, $k_1 \pi k_2$ 分别是两过程之间的热导率。

温度的弛豫过程: $T_a(t) = T_1 - A_1 e^{-t/\tau_1} - T_2 e^{-t/\tau_2}$, $\tau_1 和 \tau_2 是两过程之间的 弛豫时间, 可通过拟合原始数据得出。<math>T_1$ 是以功率为 P(t)的加热器加热后的温度。 由此可以解得样品的比热:



图 2.12 热弛豫法比热测量原理图。

(a) 2-τ模型。(b) 1-τ模型。

Figure 2.12 Schematics of specific heat measurement by thermal-relaxation method. (a) $2 - \tau$ model. (b) $1 - \tau$ model.

当样品与样品台之间的接触良好,测量过程中两者保持在同一温度,或者在测量 puck 的背景比热(空载情况)时,比热软件会采用 $1 - \tau$ 模型(简单模型),原理图如图 2.12b 所示,比热求解过程类似 $2 - \tau$ 模型,令其中的 C_p , τ_2 为零,即可求得 $C_a = k_1\tau_1$,而 $k_1 = \frac{P}{\Lambda T}$, τ_1 可通过 $T_a(t) = T_1 - A_1e^{-t/\tau_1}$ 拟合得到。

比热测量时值得注意的是:1.样品质量不能太小,不然相对误差偏大,也不能 太大,否则测量时间会过长,建议在 4-20 mg 范围内。重费米子样品可以质量稍 小,约 1-2 mg。2.样品安装时要尽可能地提高样品与样品台之间的接触面积,增 强两者之间的导热。3.由于比热测量时是在超高真空环境进行的,如果要测到 300 K 以上的高温,就不能用 N-grease 粘接样品,得用 H-grease,因为 N-grease 适用 温度不超过 30℃,否则挥发后会损坏超高真空部件。4. PPMS 的比热测量是用上 一个测量点的时间常数作为下一个测量点的测量时间。在升温测量时,低温点用 时较短,会导致高温点的测量偏差。另外在比热测量过程中会抽高真空,从而降 温缓慢,所以一边缓慢降温一边测量比热,可以减少测量时间。因此建议尽可能 降温测量。5.如果想尽可能精确的得到样品的比热数据,最好每次测量前都要先 测量背景信号。因为比热 puck 在多次使用后,蓝宝石片背面通常会附着大量的 N-grease,使得实际测量值明显偏大。另外我们还注意到在测量重费米子材料时 即使是微量的 grease 差别也可能引起巨大的偏差。基本过程是先在 puck 上涂点 N-grease,空载情况下测背景信号,紧接着再放上样品测量样品比热。

2.3.4 磁化测量

直流磁化测量能直观地帮助我们判断材料的磁性和相变温度,还可以通过分 析计算得到材料的磁熵变。本论文的磁化测量是基于极端条件公共实验室的超导 量子干涉仪(SQUID)-振动样品磁强计(VSM)完成的。SQUID-VSM(图 2.13a 所示)是 SQUID和 VSM 的结合体,不仅利用了 SQUID 高度灵敏的磁电信号转 换器,还利用了 VSM 的锁相技术,达到了高精度与快速测量的统一,比如,它 4 秒內就可以得到标准公差在 1×10⁻⁸ emu 之内的数据。图 2.13b 是磁化测量所用 的样品杆:上边是最常用的石英杆,测量精度高,可以用来测薄膜和块材样品的 磁化特性;下边是带有凹槽的铜杆,虽然精度不如石英杆,但可以用来测量某些 特殊样品,比如粉末样品,或者磁性特别强的样品。直流磁化测量值得注意的是: 1.安装样品要牢靠,用低温胶粘样品时一定要等胶干透样品牢固之后再开始测量, 防止振动测量时样品滑落。2.用石英杆测量铁磁性较强的样品时,样品质量不要 过大,以免损坏样品杆。3.测量开始前要记得定中心,保证样品位置与标准样品 的位置一致。

交流磁化测量同样能清晰地反映材料的磁性和相变温度,更重要的是可以通 过测量不同频率下的交流磁化率来判断材料的相变是否是自旋玻璃转变。因为交 流线圈的制作简单,该测量还可以在极低温设备上开展。本论文的2K以上的交 流磁化率是基于 PPMS 自带的交流磁强计选件完成的,而2K以下的测量则是在 前面介绍的³He-⁴He 稀释制冷机中完成,采用的是自制的双层线圈并结合锁相放 大的方法。

38



图 2.13 磁化测量设备。

(a) 超导量子干涉仪-振动样品磁强计。(b) 样品杆,上面是石英杆,下面是铜杆。

Figure 2.13 Device for magnetic susceptibility measurement.

(a) SQUID-VSM. (b) Sample holders. The upper is quartz holder, the lower is copper holder.

2.4 本章小结

沿着从样品制备到表征的实验过程,本章详细介绍了这个过程的每一环节及 其注意事项。样品制备是一件很有挑战性的工作,包括前期的文献调研和后期的 样品生长条件摸索。首先根据我们的研究课题弄清楚要生长什么样品,确定后要 查看是否有相关的文献报道,全面了解这个样品的已知物性后,判断是否有一个 明确的科学目标来做这个样品,之后就是根据文献报道的生长技术或者根据自己 己有的经验来生长样品。样品表征的过程虽然简单但很繁琐。简单是因为我们实 验室的实验仪器齐全而且高度自动化,只要准备好样品,很快就能测试。繁琐是 因为样品测试是一项细活,需要极大的耐心和细心去做好每一步,包括样品的前 期准备,实验参数的设置,后期的数据分析与反馈等等,每一个步骤都至关重要, 不能出现差错,否则最后的结果可能千差万别。

第3章 准一维近藤格子 CeAu₂In₄ 的晶体生长和物性研究

3.1 研究背景

在近藤格子体系中,材料的维度对量子自旋涨落效应和f电子与传导电子之间的杂化效应起着重要的调节作用^[120]。这种调节作用很好的体现在重费米子超晶格材料 CeIn₃/LaIn₃上^[43]。随着超晶格周期排列中 CeIn₃ 厚度减小,该超晶格的反铁磁转变温度 *T_N* 逐渐被抑制,直到出现非费米液体行为。类似于几何阻挫效应,量子自旋的低维排列也会显著提高近藤体系的量子涨落,从而演生出新的量子奇异相或量子临界现象。换句话说,近藤体系的维度可以作为调节 Kondo – RKKY 之间相互作用的额外参数,使得传统的 Doniach 相图^[7]变得更加丰富。

目前为止,拥有准二维属性的近藤格子体系,如 YbRh₂Si₂^[121],CeCoIns^[122] 等已被广泛地研究,是非常规量子临界点和非常规超导体的典型体系。相比之下, 一维的近藤格子化合物还有待挖掘。最近,人们发现了几个表现出新奇物态的准 一维材料,如图 3.1 所示: (a) YbNi₄P₂^[123],通过化学加压掺杂 As 调节 YbNi₄P₁₋ _xAs_x, x~0.1 时观察到铁磁量子临界现象;(b) CeCo₂Ga₈^[124],天然的处于量子临 界点附近,低温下表现出非费米液体行为;(c) CeRh₆Ge₄^[125],在静水压 *P*=0.8GPa 的铁磁量子临界点(FM QCP)处,表现出奇异金属行为。这些新奇的物态和它 们的准一维结构有重大关联。

为了进一步理解准一维近藤格子体系相互竞争的低能态,通过调研,我们发现 CeAu2In4 是一个潜在准一维近藤体系。Salvador等人^[126]最先报导了 RAu2In4 (R=La, Ce, Pr, Nd)体系的单晶样品合成。他们还对获得的针状样品做了结构解析,发现 RAu2In4 形成的是正交结构,空间群为 Pnma (No. 62)。值得注意的是含有重稀土元素 Yb 的 YbAu2In4 也被报道存在^[127],但是它的结构和 CeAu2In4 有差别,呈单斜格子,空间群为 P2₁/m。随后,有文章简单报道了 CeAu2In4 的物性^[128],如图 3.2 所示,b 轴为晶体长轴,也是易磁化轴。尽管上述论文只是简单地报道了该化合物 2 K 以上的物性,但这些物性已经吸引了我们足够的兴趣。CeAu2In4 直到 2 K 依然保持着顺磁态(图 3.2 (a),而由高温区的居里-外斯行为拟合得到的有效磁矩证实 Ce 离子是正三价。比热(*CT*)在 4 K 以下的上翘行

41



图 3.1 几个典型准一维材料的临界相图。

(a) YbNi₄P_{1-x}As_x的相图^[123],当 x~0.1 时出现铁磁量子临界。(b) CeCo₂Ga₈的温度-压力相图^[124],CeCo₂Ga₈天然的处在量子临界点附近。(c) CeRh₆Ge₄的温度-压力相图^[125]。当
 P=0.8 GPa 时,电阻率 *T* 平方系数 *A* 和电子比热系数 γ 发散,产生铁磁量子临界点。

Figure 3.1 Critical phase diagram for several typical quasi-one-dimensional materials.

(a) T - x Phase diagram for YbNi₄P_{1-x}As_x^[123], where x ~ 0.1 is FM QCP. (b) T - P phase diagram for CeCo₂Ga₈^[124], which is proximity of QCP at ambient pressure. (c) T - P phase diagram for CeRh₆Ge₄^[125], where the quadratic coefficient A of electric resistivity and Sommerfeld coefficient γ are diverging at P = 0.8 GPa, means a FM QCP emerges.

为(如图 3.2 (b))说明这个化合物在 2 K 以下可能具有很强的自旋涨落效应, 或在更低温度下有磁相变的发生。另外,他们的电阻测量没有显示明显的 -ln*T* 行 为,意味着近藤效应可能很弱。低维性对该材料低温物性的影响是一个值得深入 研究的问题。

我们合成了 CeAu₂In₄ 和它的非磁性参照物 LaAu₂In₄ 单晶样品,并仔细研究 了它们的极低温物性。通过对 CeAu₂In₄ 电阻率、交流磁化率和比热的极低温(到 0.1 K)详细测量,我们确认它在接近 0.9 K 发生反铁磁相变,而且在有序相内的 电子比热系数 y 值很大,达到 369 mJ mol⁻¹ K⁻²。在相变温度 T_N 以下,我们观察到 了费米液体行为,因此可以得到 Kadowaki-Woods 比值(KWR), $A/\gamma^2 = 1.47 \times 10^{-6}$ $\mu \Omega$ cm (K mol/mJ)²。令人意外的是,CeAu₂In₄ 的 KW 比值比常见的含有克拉默 双重态基态的 Ce 基重费米子化合物要小一个数量级。实际上,这么小的 KWR 值在其它两个位于铁磁量子临界点的准一维体系 YbNi₄P₂^[129]和 CeRh₆Ge₄^[125]中 也被观察到。考虑到 CeAu₂In₄ 中最近邻的 Ce-Ce 原子沿着样品的针向排列,我 们认为它很可能是一个反铁磁有序被强量子涨落抑制的准一维近藤格子化合物, 适合用来进一步探索非常规量子临界现象。



图 3.2 文献报道的 CeAu₂In₄ 的磁化率和比热曲线^[128]。

(a) CeAu₂In₄的磁化率曲线,磁场分别平行于三个晶体学轴。插图是 T = 1.8 K 的磁化
 曲线。(b) 低温比热 C/T 随温度的变化。

Figure 3.2 Magnetic susceptibility and specific heat plots of CeAu₂In₄ reported in reference^[128].

(a) Magnetic susceptibility of CeAu₂In₄ with fleld parellel to the three crystallographic directions. The inset shows the magnetic isotherm at T = 1.8 K. (b) Low temperature specific heat *C/T* versus *T*.

3.2 CeAu₂In₄的晶体生长和结构表征

3.2.1 晶体生长

单晶 CeAu₂In₄ 和 LaAu₂In₄ 的样品是由高温 In 自助熔剂法生长的^[126]。制备 过程如下:高纯度的块状原料 La/Ce、Au 和 In 按摩尔量 1 : 2 : 20 的比例配 比,装进氧化铝坩埚,然后封入高真空的石英管内。装载原料的石英管在马弗炉 里用 12 个小时缓慢加热到 1050 ℃,然后在 1050 ℃ 停留 48 个小时,保证原料 充分互溶并开始反应。再慢慢降温到 450 ℃,降温时间为 15 天,停在 450 ℃退 火两天,等待离心。经过离心除去多余的液态 In 之后,我们得到长度大概为 5-6 mm 的针状样品。大部分样品表面还有残留的铟浸润,测电阻的时候尤为明显(表 现出 In 超导),表面残留的 In 可以采用稀盐酸浸泡 3 个小时左右清除。晶体成 分比例由 EDX 表征,证实我们的样品原子比例是 Ce: Au: In =1:2:4。

3.2.2 晶体结构

我们用单晶 X 射线衍射解析的方法确定了 CeAu₂In₄ 的晶体结构,详细的解 析结果和原子占位信息如表 3.1 和表 3.2 所示。

根据表 3.1, CeAu₂In₄ 采取的是正交结构,空间群为 Pnma (No. 62),这和原 始文献报道的一致^[126]。晶格参数分别为 a = 18.4704 Å, b = 4.6553 Å, c = 7.3688 Å。图 3.3 (a)所示的是该晶体结构沿 b 轴观察时的原子排列,红色球代表 Ce 原 子,黄色球代表 Au 原子,蓝色球代表 In 原子。图中用绿色阴影突出的部分表示 Ce 原子周围的配位环境,这部分放大后可以发现(图 3.3 (b)),Ce 原子处于一 个笼子中,被周围的五个 Au 原子和 8 个 In 原子包围。把整个笼子立起来,如图 3.3 (c)所示,可以看到 Ce 原子被交替堆积的 Au₂In₃ 五边形和 Au₃In₅ 八边形包 围在其中,沿 b 轴形成 Ce-Ce 原子链,链内原子间距为 b 轴晶格常数 4.655 Å。 CeAu₂In₄ 的链内间距远小于链间 Ce 原子最近邻的距离,分别为 5.72 Å 和 7.37 Å。这再次说明 CeAu₂In₄ 很可能是一个准一维的近藤格子材料,实际上晶体的生 长方向也正是沿着 b 轴,且晶体呈直径非常小的针状,如图 3.3 (d)所示,图中 红色方格代表 1×1mm²。

虽然 Ce-Ce 最近邻的距离(4.655 Å)相对比较大,但依然在 Ce 基磁有序材料的 Ce 原子间距变化范围之内。如立方结构的 CeIn₃,它的最近邻 Ce-Ce 原子间距为 4.69 Å,反铁磁转变温度 *T_N* = 10 K^[130]。此外,我们还做了室温下的粉末X 射线衍射测量,测量所获得的图谱(图 3.4)与基于表 3.1 的精修结果计算的Bragg 峰完美匹配,说明我们的单晶样品没有任何杂相。

3.3 CeAu₂In₄在零场下的物性测量和讨论

直流磁化率和磁化测量是在 SQUID-VSM 中完成的。2 K 到室温的电阻率测量在 PPMS 中进行,更低温度(0.1-2 K)的电阻率测量则在 ³He-⁴He 稀释制冷机中进行。采用的是标准的四线法,测量条件是电流和磁场都平行于 b 轴方向(针状方向)。0.1-2 K 的交流磁化率测量也是在 ³He-⁴He 稀释制冷机中完成,采用了锁相放大的方法。比热测量采用的是热弛豫法,在搭载有 ³He-⁴He 稀释制冷机选件的 PPMS 中完成。

44

表 3.1 CeAu₂In₄ 单晶解析精修参数及结果

名称	参数值				
化学分子式	CeAu ₂ In ₄				
相对分子量	993.33 g/mol				
温度	273 К				
靶源波长	Μο Κα (0.71073 Å)				
晶体结构	正交				
空间群	Pnma				
晶格常数	a = 18.4704 Å, $b = 4.6553$ Å, $c = 7.3688$ Å				
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
单胞体积	633.61(5) Å ³				
Z 值	4				
理论密度	10.413 g/cm ³				
吸收常数	67.310 mm ⁻¹				
F(000)	1648				
hkl 范围	$-24 \leq h \leq 23, -6 \leq k \leq 6, -8 \leq l \leq 9$				
吸收校正	多重扫描				
衍射点数量	6031				
R(int)	0.0692				
F ² 拟合优度	1.167				
最终R指数	880 data, $I > 2\sigma(I)$ R1 = 0.0641, wR2 = 0.1661				
	all data, $R1 = 0.0641$, $wR2 = 0.1661$				
加权方式	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.1192P)^2+11.2708P]$				
	where $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$				
消光系数	0.0041(6)				
结构解析技术	直接法				
结构解析程序	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)				
精修程序	SHELXT 2018/3 (Sheldrick, 2018)				

Table 3.1 Single crystal XRD refinement data and results for $CeAu_2In_4$

表 3.2 CeAu₂In₄ 的原子位置和等效各向同性原子偏移参数(Å²)

原子	Wyck	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ce	4c	0.14109(6)	0.25	0.52058(15)	0.0178(4)
Au1	4c	0.53789(4)	0.75	0.75656(11)	0.0192(4)
Au2	4c	0.28212(4)	0.75	0.53142(11)	0.0188(4)
In1	4c	0.68448(8)	0.75	0.6765(2)	0.0174(4)
In2	4c	0.18876(8)	0.75	0.23177(19)	0.0163(4)
In3	4c	0.46518(8)	0.25	0.8534(2)	0.0184(4)
In4	4c	0.43244(9)	0.75	0.4878(2)	0.0204(4)

for CeAu₂In₄

Table 3.2 Atomic coordinates and equivalent isotropic atomic displacement parameters $({\rm \AA}^2)$



图 3.3 CeAu₂In₄的晶体结构。

(a)沿着b轴(样品针向)观察的CeAu₂In₄晶体结构。阴影部分强调的是Ce原子周围的配位环境,放大后如(b)所示。(c)沿着b轴堆积的多面体,Ce-Ce原子链被包围其中。
(d)针状单晶样品的照片。

Figure 3.3 Crystal structure of CeAu₂In₄.

(a) Crystal structural of CeAu₂In₄ viewed along the b axis, i.e., the needle-like crystal growth direction. The shaded part highlights the coordination environment of the Ce atom and is enlarged in panel (b). Panel (c) shows the polyhedral unit extending along the b axis, Ce-Ce chain is surounded in the stacked polyhedral. Panel (d) displays the photo image of the single crystals.





Figure 3.4 Powder x-ray diffraction pattern of CeAu₂In₄.

3.3.1 磁化率

我们测量了磁场分别平行和垂直于 b 轴的直流磁化率,温度区间在 2 - 300 K,如图 3.5 (a)所示。磁化率在低温下急剧上升并表现出很强的各向异性,*T*= 2 K 时, $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ = 6.4。该测量结果和文献^[128]一致,磁化率在 2 K 以上没有显现 磁有序特征。为了探清 CeAu₂In₄ 在更低温度的磁性,我们在稀释制冷机内测量 了 2 K 以下的交流磁化率。如图 3.5 (b), χ_{ac} 在 1.1 K 附近有个明显的宽峰,表 明该化合物在此处发生了反铁磁相变。这个相变温度比下面将要讨论的电阻、比 热相变温度 (0.9 K)稍高。类似的现象在阻挫材料 CePdAI 中也有被观察到^[131], 它是由于阻挫诱导的短程自旋关联引起的。图 3.5 (a) 插图展示的是直流磁化率 的倒数 $\chi^{-1}(T)$,它们在 100 K 以上的线性特征遵循居里-外斯定律,且磁场沿着 b 轴时的居里温度为正值。拟合 100 K 以上的居里-外斯行为,可以得到磁场平 行于 b 轴和垂直于 b 轴的有效磁矩分别为 2.53 μ_B 和 2.59 μ_B ,与正三价 Ce 离子 的自由磁矩 2.54 μ_B 非常接近。另外,顺磁居里温度也可以由此得到,磁场平行于 b 轴和垂直于 b 轴时分别为 8.57 K 和- 42.6 K,表明这个化合物具有很强的磁晶 各向异性。



图 3.5 CeAu₂In₄的磁化率曲线。

(a) 外加磁场垂直和平行于 b 轴的直流磁化率曲线,且 $B = 0.1 \, \text{T}$ 。插图显示的磁化率的 倒数随温度的变化。(b) CeAu₂In₄ 的低温交流磁化率, $T = 1.1 \, \text{K}$ 的尖峰是典型的反铁磁相 变特征。

图 3.5 magnetic susceptibility plots of CeAu₂In₄.

(a) The dc magnetic susceptibility χ measured in a magnetic field of B = 0.1 T applied parallel and perpendicular to the b axis, respectively. Inset: Inverse susceptibility $1/\chi$ as a function of temperature. (b) The ac susceptibility at low temperatures, revealing a cusp at T = 1.1 K, characteristic of an antiferromagnetic phase transition.



图 3.6 CeAu₂In₄在T = 2K的磁化曲线。

Figure 3.6 Magnetization plots of CeAu₂In₄ measured at T = 2 K.

T=2K 的磁化曲线如图 3.6 所示, b 轴为易磁化轴, 且饱和磁矩达到 1.9 μ_B; 磁场垂直于 b 轴时的饱和磁矩为 0.5 μ_B。b 轴上的饱和磁矩非常接近 Ce³⁺的自由 磁矩 2.14 μ_B。因为近藤屏蔽效应以及晶体场(CEF)的作用, Ce 基重费米子化 合物很少会表现出如此大的饱和磁矩。虽然少见,但在某些近藤效应比较弱的立 方近藤格子化合物中也观察到了类似的现象,比如 CeSb^[132]和 CeBi^[133]在经历几 次自旋翻转后饱和磁矩达到 2.10 μ_B。这和它们的 CEF 四重态基态(Γ_8)以及劈 裂能较低的激发二重态(Γ_7)有关^[134]: CeSb 的 CEF 劈裂能级为 37±3 K, CeBi 的 CEF 劈裂能级为 8±3 K。假定 CeAu₂In₄ 的基态为二重态(下面的比热实验 可以证实),这么大的饱和磁矩意味着它的近藤效应很弱,而且 CEF 激发能同样 很小。



图 3.7 CeAu₂In₄ 的电阻率曲线。

(a) CeAu₂In₄ 和它的非磁性背景 LaAu₂In₄ 的电阻率曲线,以及前者的磁贡献部分,该 部分由两者的差值得出。(b) CeAu₂In₄ 的低温电阻率可以由虚线的费米液体行为描述 $\rho = \rho_0 + AT^2$, $A = 0.2 \mu \Omega \text{ cm K}^{-2}$ 。插图显示的是电阻率对温度的导数,峰的位置对应反铁磁相 变温度 $T_N = 0.9 \text{ K}$ 。

Figure 3.7 Resistivity plots of CeAu₂In₄.

(a) Resistivity $\rho(T)$ of both CeAu₂In₄ and LaAu₂In₄, as well as the magnetic contribution $\rho_m(T)$ to the former estimated by their difference. (b) The low-temperature part of $\rho(T)$ for CeAu₂In₄. The dashed line is a fitting to the Fermi liquid description $\rho = \rho_0 + AT^2$ at $T < T_N$, with $A = 0.20 \ \mu\Omega$ cm K⁻². Inset shows the low temperature variation of the temperature derivative of the resistivity, where the maximum marks the position of the AFM transition at $T_N = 0.9$ K.

3.3.2 电阻率

图 3.7 展示的是 CeAu₂In₄ 和 LaAu₂In₄ 在电流沿着 b 轴方向测量时电阻率曲 线。随着温度从室温往低温降低,两个化合物的电阻率都在连续单调减小,表现 出金属行为。拥有 f 电子的 CeAu₂In₄ 的电阻率变化更为显著,在 50 K 左右有弯 曲,极低温下由于发生反铁磁相变而急剧减小。另一方面,非磁性 LaAu₂In₄ 的电 阻率没表现出那么明显的弯曲,在低温下很快变平。CeAu₂In₄ 电阻率的磁性贡献 ρ_m ,可通过扣除 LaAu₂In₄ 电阻率得到,如图中蓝色曲线所示。 ρ_m 曲线没有表现 出明显-InT 相关的近藤屏蔽特征,再次说明近藤效应在这个材料中很微弱。图 3.7 (b) 是 CeAu₂In₄ 电阻率 $\rho(T)$ 曲线在 5 K 以下的放大图。由图中可以看到,随着 温度降低, $\rho(T)$ 先变平,然后再急剧减小。电阻率急剧减小的温度对应反铁磁 转变温度,该部分对 $\rho(T)$ 作微分(图 3.7 (b) 插图),可得到 $T_N = 0.9$ K,和下 面的比热测量结果一致。在相变温度 T_N 以下,电阻率可以用费米液体行为描述,

 $\rho = \rho_0 + AT^2$, 其中 A = 0.20 μΩ cm K⁻², 代表电阻率随温度平方变化的系数, 具体的拟合结果见图中虚线。

3.3.3 比热

图 3.8(a)展示的是 CeAu₂In₄和 LaAu₂In₄的低温比热曲线 C(T),以及 CeAu₂In₄的磁比热贡献 $C_m(T)$,该部分通过扣除背景 LaAu₂In₄的比热得到。T=0.9 K 的比 热峰证实了 CeAu₂In₄的反铁磁相变。显然,CeAu₂In₄反铁磁序附近的比热主要 由 C_m 贡献,而且 C_m 从高于五倍 T_N 的 5 K 开始随温度降低而上升。有趣的是, T_N 处的比热峰显得左右对称,大大偏离了典型的平均场理论预言的二级相变特 征。如此对称且延展的比热相变峰很可能归因于这个材料的一维量子涨落效应, 类似于最近在 CePdAI 中观察到的比热峰^[135],后者是由自旋阻挫效应引起的。 CeAu₂In₄的磁熵 S_m 可以通过 C_m/T 对 T 积分得到,如图 3.8 (b)所示。 S_m 在 T_N 处的值是 3.5 J/mol K,远小于 Ce³⁺基态为二重简并态所对应的磁熵 Rln2。后者在 $T \sim 2.5$ K 时完全释放,这一温度是 T_N 的两倍以上,表明 CeAu₂In₄的基态是克拉 默二重简并态。在 T_N 处磁熵的损失可能与以下两个原因有关:一是近藤效应; 另一个是低维引起的自旋涨落效应。根据 Desgranges 与 Schotte 利用 Bethe 自旋 -1/2 近藤模型计算得到的比热和磁熵结果^[136], CeAu₂In₄在特征温度 T_N 处的磁熵 S_m /Rln2=0.61,则 $T_N/T_K \approx 0.8$,因此可以得到近藤温度 T_K 为 1.1 K。 T_K 和 T_N 很

50

接近,说明近藤效应和 RKKY 相互作用在这个材料中非常接近。需要注意的是, 用这个方法估算 *T_K* 是假定磁有序以下的磁熵只跟近藤效应有关而忽略了一维自 旋涨落效应的影响,由此得到的 T_K 可能偏高^[137]。



图 3.8 CeAu₂In₄ 的比热测量结果。

(a) CeAu₂In₄ 和 LaAu₂In₄ 的低温比热曲线,黑色实线是前者的磁贡献部分,由两者的 差值得到。(b) CeAu₂In₄ 的磁熵,由 *C/T* 对 *T* 积分得到。(c) 极低温度下 *C_m/T* 随 *T*² 的变 化,通过外延线性部分到 0 K 得到索末菲系数 $\gamma = 369$ mJ mol⁻¹ K⁻²。

Figure 3.8 Specific heat measurement results for CeAu₂In₄.

(a) low-temperatures specific heat of CeAu₂In₄ and LaAu₂In₄, as well as the magnetic contribution $C_m(T)$ to the former estimated by their difference. (b) Magnetic entropy of cai, estimated by integrating C_m/T with respect to *T*. (c) C(T)/T vs T^2 below 1 K, from which the Sommerfeld coefficient can be estimated as $\gamma = 369$ mJ mol⁻¹ K⁻² by extrapolating the linear part to zero temperature.

考虑到这么小的近藤温度以及弱 CEF 劈裂引起的肖特基异常往低温扩展,我 们不能依赖 T_N 以上的比热来估算电子比热系数 γ 值。因此,我们把目光投向 T_N 以下,将 C_m/T vs T^2 的曲线从 0.4 K 线性外延至 T = 0 K (注:这一温区是电阻 呈现出费米液体的温区),可以得到 $\gamma = 369$ mJ mol⁻¹ K⁻² (图 3.8 (c))。磁有序 相内这么大的 γ 值说明 CeAu₂In₄ 的基态自旋涨落效应非常强。根据上文提到的 电阻率随温度平方变化的系数 A 值,我们可以得到 Kadowaki-Woods 比例(KWR), $A/\gamma^2 = 1.47 \times 10^{-6} \mu\Omega$ cm (K mol/mJ)²,这个值比常见的重费米子化合物的 KWR 值 (1.0 × 10⁻⁵ $\mu\Omega$ cm (K mol/mJ)²)小接近一个数量级^[19]。后者通常只适 用于基态二重简并的重费米子材料,且 CEF 劈裂能 $E_i > T_K^{[20]}$ 。CeAu₂In₄ 这么 小的 KWR 值可能是因为一维引起的自旋涨落对低温比热影响很大,但对低温电阻率的影响较小。

为了充分理 解 CeAu₂In₄ 减小的 KWR 值以及巨大的饱和磁矩,我们通过比 热数据简单估算了它的晶体场能级结构。因为 CeAu₂In₄ 采取的是正交结构,所 以 Ce (J = 5/2)的六重简并通常劈裂为三个二重态,文献^[128]通过拟合磁化率的 数据,得到这三个二重态的劈裂能级分别为 $E_I = 73$ K 和 $E_2 = 412$ K。从我们的磁 比热数据可以看到,在 T = 19 K 有一个肖特基峰,我们也用三个二重态对这个峰 位做了拟合,最好的拟合结果如图 3.9 红色虚线所示, $E_I = 50$ K 和 $E_2 = 400$ K。 这么小的第一激发能可能跟 CeAu₂In₄ 的笼状结构有关,它的 Ce 原子被周围的 "Au-In"多面体包围,从而变成孤立的原子。考虑到这么小的 CEF 劈裂能,是 不是可以把 CeAu₂In₄ 减小的 KWR 值归因于它是准四重简并态的基态呢^[20]?理 论上是可能的,但实际似乎不可行。因为这个材料的近藤温度 $T_K = 1.1$ K 远小于 CEF 劈裂能,因此它的重费米子行为完全来源于克拉默二重态基态的量子多体效 应。



图 3.9 CeAu₂In₄ 的比热晶体场拟合。

CeAu₂In₄的磁比热贡献 C/T 在 19 K 表现出一个肖特基峰。虚线是由三个二重态晶体场构型简单计算得到的,其中 $E_1 = 50$ K 和 $E_2 = 400$ K,可以近似地描述比热肖特基异常。

Figure 3.9 CEF fitting the specific heat of CeAu₂In₄.

Magnetic contribution to the specific heat, C_{nn}/T , shows a Schottky anomaly at 19 K. The dashed line calculated simply from three doublets CEF scheme with $E_1 = 50$ K and $E_2 = 400$ K is shown and can describe the Schottky anomaly reasonably well.
另一方面,让人惊讶的是我们发现在典型的准一维近藤格子化合物 YbNi₄P₂^[129]和 CeRh₆Ge₄^[125]中也观察到了类似的 KWR 值强烈减小的现象。这两 个材料都天然的处在铁磁量子临界点附近,很容易通过压力调节来产生量子临界 点。与此同时,这两个材料由于铁磁序附近的强量子涨落效应,也表现出了非常 小的磁有序温度。具体来讲,YbNi₄P₂在T = 0.17K发生铁磁相变,它的基态是 克拉默二重简并态,第一激发能级为 $E_I = 8.5$ meV^[138]。CeRh₆Ge₄的基态也是克 拉默二重简并态, $T_C = 2.5$ K,它的两个二重态激发能级分别是 $E_I = 5.8$ meV 和 E_2 = 22.1 meV^[139]。YbNi₄P₂和 CeRh₆Ge₄的近藤温度也都很小,分别为 8 K 和 19 K, 都不超过各自的第一激发能级。考虑到这几个材料都具有准一维性以及在磁有序 附近有强量子涨落效应,很自然就能想到它们的反常 KWR 值可能有一个共同的 来源,也就是低维引起的自旋涨落效应使得 γ 值增大,从而造成 KWR 值减小。

3.4 CeAu₂In₄ 在磁场下的物性测量和讨论

零场下的数据已经显示 CeAu₂In₄ 具有很强的量子涨落效应以及潜在的低维 属性,是研究非常规量子临界现象的理想材料。随后,我们对该材料进行了极低 温下的磁场调控实验。



图 3.10 CeAu₂In₄ 在磁场下的电阻率曲线。

(a) 电阻率在不同磁场下随温度变化的曲线, B//j//b。(b) T = 1.2 以下的磁阻 $\rho(B)$ 。

Figure 3.10 Electric resistivity plots of CeAu₂In₄ under the magnetic fields.

(a) $\rho(T)$ of CeAu₂In₄ measured at various external magnetic fields with B // j // b. (b) Magnetoresistivity $\rho(B)$ below T = 1.2 K. 图 3.10 (a) 展示的是 CeAu₂In₄ 在不同磁场下的电阻率 $\rho(T)$ 随温度 (T \leq 1.2 K) 的变化, B//j//b。磁场较低或稍高时,电阻率没有表现出明显的特征。但是 当 0.7 T \leq B \leq 0.85 T 时,电阻率在低温下出现一个极小值 (箭头指示处),类似 的现象在阻挫材料 CePdAl^[131]和隐藏序化合物 URu₂Si₂^[140]中也被观察到,后两者 的行为是由变磁性相变 (metamagnetic transition, MMT) 引起的。在磁阻 $\rho(B)$ 的 测量曲线 (图 3.10 (b))中,我们同样观察到了 MMT 的特征。当温度低于 T_N 时, $\rho(B)$ 先是随着磁场增加缓慢上升,随后在临界场 B_c 处急剧下降, B_c 为 MMT 转变温度。



图 3.11 CeAu₂In₄ 在磁场下的交流磁化率和比热曲线。

(a)上下图分别是交流磁化率的实部χ⁴和比热 C/T 随温度变化的曲线, B//b。(b)不同 温度下交流磁化率随磁场的变化,可以看到有明显的回滞特征。插图是磁阻在 T = 0.3 K 的 变化,也有明显的回滞。

Figure 3.11 ac susceptibility and specific heat plots of under the magnetic fields.

(a) The upper and lower figure represent the real part of ac susceptibility χ' and specific heat *C/T*, respectively, with *B* // b. (b) The ac susceptibility χ' as a function of magnetic fields, the hysteresis behavior are clearly observed. The inset plot of MR at *T* = 0.3 Kalso shows the hysteresis phenomena.

图 3.11 是磁场下的交流磁化率 χ'和比热 *C/T* 曲线, *B*//b。如图 3.11 (a)所示, χ'(*T*)和 *C/T*(*T*)都表现出了磁性相变的特征峰,且特征峰随着外加磁场的增加

向低温移动,再次证实 CeAu₂In₄ 在 *T*=0.9 K 发生了反铁磁相变。当 *B*=0.8 T 时, χ'(*T*)和 *C*/*T*(*T*)的相变峰都变得更加尖锐,意味着此处有可能发生了一级相变,和 上面的电阻率特征对应。此外,交流磁化率(图 3.11(b))以及磁阻(图 3.11(b)) 插图)的磁回滞行为也暗示着 CeAu₂In₄ 在临界场下可能发生一级变磁性相变。

综合图 3.10 和 3.11 的磁场下物性,我们得到了 CeAu₂In₄ 初步的磁场-温度相 图,如图 3.12 所示。随着磁场增加,该材料的反铁磁序逐渐被抑制,然后在 0.8T 附近由二级磁性相变过渡到一级的变磁性相变,意味着磁场处存在一个三相临界 点(tricritical point, TCP)。这个相图和 YbRh₂Si₂^[141]在压力 P = 2.3 GPa 时的温 度-磁场相图极为相似。依据文献^[141]的讨论,之所以 YbRh₂Si₂ 的量子临界行为非 常奇特,正是因为该材料很接近量子三相临界点(quantum tricritical point,QTCP)。 图中绿色点线是由平均场理论下的公式 $T_N(H) = T_N(0)[1 - (H/H_c)^2]$ 拟合得到, B=1.25 T 是期待的量子临界点。实际上,常压下 CeAu₂In₄ 的磁有序在磁场调控 下没有被压制到量子临界点,而是被一级的 MMT 线在 TCP 处终结。可能也正 是这个原因,在常压下我们还没有观测到明显的非费米液体行为。鉴于 CeAu₂In₄ 比较低的磁有序温度以及潜在的三相临界点温度,该材料可能比较容易通过压力 调控来产生量子临界现象。压力下的实验目前正在进行中。



图 3.12 CeAu₂In₄在常压下的温度-磁场相图。

绿色点线代表平均场理论预测的反铁磁相变温度。

Figure 3.12 T-B phase diagram of CeAu₂In₄ at ambient pressure.

The green point line represent the AFM transition temprature predicted by mean-field theory.

3.5 本章小结

我们用自助熔剂的方法合成了 CeAu₂In₄和它的非磁性背景 LaAu₂In₄的单晶 样品,两者都是针状材料。单晶 X 射线解析的结果表明 CeAu₂In₄ 具有正交结构, 空间群为 Pnma,而且最近邻 Ce-Ce 原子间距沿着针的方向。结合极低温下的电 阻率,交流磁化率以及比热测量,我们证实 CeAu₂In₄在 *T* = 0.9 K 发生反铁磁相 变。电阻率的磁贡献没有表现出明显的 -ln*T* 行为,说明 CeAu₂In₄的近藤效应很 微弱。另一方面,从该化合物极低温比热数据拟合得到的电子比热系数 γ高达 369 mJ/mol K²,且磁熵在 *T*_N 处的释放远小于 *R*In2。除了弱近藤效应以外,我们认为 这和准一维性引起的自旋涨落效应密切相关。此外,我们还发现 CeAu₂In₄的 KWR 值 (*A*/γ²)比常规重费米子材料的要小接近一个小数量级,而同样的现象在其它 典型的准一维近藤格子材料的奇异自旋涨落效应很有可能是 γ 值增大的重要原因,进 而影响 KWR 值,使其减小。沿着这条线索以及潜在的非常规量子临界行为,对 CeAu₂In₄ 做进一步的研究将有可能发现更加有趣的物理现象。

我们初步的常压磁场调控实验没有在 CeAu₂In₄ 中观测到典型的量子临界行为。但是,我们发现随着磁场的增加,该材料可能会呈现一个三相临界点,并在此处由一个二级磁相变过渡到一级变磁相变。考虑到 CeAu₂In₄的磁有序温度(*T_N*=0.9 K)以及发生三相临界的温度(大概 0.58 K)都很低,我们非常期待接下来的压力调控实验能够实现非费米液体等奇异量子临界物性。最后,需要指出的是,同结构的 *R*Au₂In₄ (*R* = Pr 和 Nd)^[128]在 2 K 以上也没有表现出磁性,这一点是否和低维有关,同样值得做进一步的研究。

第4章 低载流子浓度近藤格子 CeCuAs2 的晶体生长和物性研究

4.1 研究背景

近藤化合物是一类含有局域f电子的强关联材料。局域f电子能带与传导电 子能带杂化会产生杂化能隙,系统形成近藤绝缘体还是重费米子金属取决于费米 能级和杂化能隙的相对位置。重费米子半金属是介于近藤绝缘体和重费米子金属 之间的一类近藤体系。相较已经被广泛研究的重费米子金属材料,近藤绝缘体和 重费米子半金属有诸多令人着迷的地方,如极小杂化能隙、巨大的热电效应、低 温下的异常输运物性等^[47,48,55,76]。由于载流子浓度比较低,这一类材料还存在潜 在的近藤欠屏蔽效应(Underscreening)^[142],导致异常的基态物性。另外,近藤 绝缘体或重费米子半金属由于强自旋轨道耦合还有可能形成非平庸的拓扑能带 ^[74,87,89],这一点近年来也吸引了人们不少的关注。

在文献调研过程中,我们发现 CeCuAs₂ 是一个既不同于近藤金属,也不同于 近藤半导体的特殊近藤体系。Kausik.S 等人^[143]最先详细地测量了 CeCuAs₂ 的物 性,发现它的电阻率随着温度下降一直上升,像是个近藤半导体,但是热电势又 很小,是典型的重费米子金属行为(图 4.1 (a))。磁化率测量显示 Ce 是正三价, 但没有表现出任何磁有序行为。另外,比热的 C/T 曲线在 2.5 K 附近有一个异常 峰(图 4.1 (b)),且它的电子比热系数很大。

为了探索新的近藤绝缘体或重费米子半金属化合物,本章将聚焦于 CeCuAs₂ 这个材料。CeCuAs₂具有四方 HfCuSi₂层状结构,其中 Si 可以由磷族元素(P, As,Sb,Bi)代替。实际上,大量的砷化物 *RM*As₂和锑化物 *RM*Sb₂(*R*为稀土 元素,*M*为过渡元素)也是这个结构^[144-147]。然而,除 CeCuAs₂外,其它同结构 的化合物都表现出了磁有序行为,有序温度在 2-15 K 之间。相较其它的重费米 子化合物,CeCuAs₂的物性极为异常。

为了解释 CeCuAs₂的异常物性, E.V. Sampathkumaran 等人^[148]对它进行了隧 道谱(tunneling spectroscopic)和高压实验。隧道谱的实验结果显示 CeCuAs₂似 乎表现出了赝能隙特征(对应图 4.1 (a)中左右对称的肩膀行为)。压力的实验 结果显示电阻率的温度依赖系数从低压(*P* < 10 GPa)下的负值转变为高压(*P* >





(a)上中图为电阻率随温度的线性和对数变化,下面的图为热电势的变化。(b)上中下 三幅图分别为比热 *C*、*C/T* 和磁比热 *C_m*曲线。

Figure 4.1 Physical properties of CeCuAs₂^[143].

(a) The upper and middle figure represents electric resistivity as a function of temperature at linear scale and log scale, the lower figure is thermal power (*S*) data. (b) The plots of heat-capacity (*C*) as a function of temperature (upper), *C/T* versus *T* (middle), and the magnetic contribution C_m (lower).



图 4.1 CeCuAs2 的隧道谱和压力实验结果[148]。

(a) CeCuAs₂的隧穿电导, T=4.2 K 和 T=21.8 K 的左右对称肩膀是能隙效应的特征.
(b) CeCuAs₂的电阻率在不同压力下的表现。

Figure 4.2 Tunneling spectroscopy and high pressure measurements results for CeCuAs₂^[148].

(a) Tunneling conductance for CeCuAs₂, where symmetry sholder at T = 4.2 K and T = 21.8 K represent typical gap effect. (b) Electric resistivity of CeCuAs₂ under varing high pressures.

10 GPa)下的正值(图 4.2 (b)),对应赝能隙的逐渐压制直到关闭。因此,他们 认为 CeCuAs₂ 可能是一个近藤半导体,尽管它的电阻率没有表现出热激发的行 为。

CeCuAs₂究竟是不是一个近藤半导体,至今依然没有定论。之前的实验所用 样品都是多晶材料,研究也不够透彻。为了进一步探索 CeCuAs₂ 异常物性的本征 原因,我们成功合成了它的单晶样品,并对它的结构及物性做了一系列的表征。 我们的单晶实验结果显示 CeCuAs₂ 的物性随着 Cu 含量的变化发生显著变化。该 材料既可以形成化学计量比的"HfCuSi₂"结构,也可以形成过量 Cu 填充在"2c" 位置的非化学计量比"HfCuSi₂"结构。两种结构的性质差别巨大,一个表现出反 铁磁有序的金属行为,另一个表现出类似非磁性半导体的电阻率行为。另外,我 们还做了 Cu 含量调控的 CeCu_xAs₂ 多晶样品,发现 x 最多只能达到 1.2。

4.2 CeCuAs2的晶体生长和结构表征

4.2.1 晶体生长

我们用了两种不同的方法来合成 CeCuAs2 单晶样品:一种是 Bi 做助熔剂的 方法;另一种是固态反应法。Bi 做助熔剂法的制备过程如下:高纯度的块状原料 Ce、Cu、As 和 Bi 按摩尔量 1:1:2:4 的比例配比,装进氧化铝坩埚,然后封 入高真空的石英管内。装载原料的石英管在马弗炉里用 8 个小时缓慢加热到 600℃,在 600℃停留 10 个小时,防止 As 的蒸气压过大,撑破石英管。再用 6 个小时加热到 1050℃ 并保温 24 个小时,保证原料充分互溶并开始反应。随后 慢慢降温到 550℃,速率为 1℃/h,停在 550℃退火一天,等待离心。多余的液 态助熔剂 Bi 在 550℃高温下用高速离心的方法去除,最后得到许多表面光亮的 小单晶,尺寸在 0.8× 0.3×0.2 mm³左右,如图 4.3 (a)所示。实际上我们还尝试 了用其他的助熔剂(Sn 或 Pb)以及各种不同的助熔剂比例来制备 CeCuAs2样品, 最后发现用 Bi 作助熔剂且 Ce: Bi=1:4 的效果最好。为了确定得到的单晶样品 是否是含 Bi 的化合物,我们选了 5 块样品做 EDX 表征,发现所有的都是 CeCuAs2, 且比例接近 1:1:2,如图 4.4 所示。

固态反应法的单晶制备过程如下:高纯度的块状原料 Ce、Cu 和 As 按摩尔量 1:1:2 的比例配比,装进氧化铝坩埚,然后封入高真空的石英管内。装载原

料的石英管在马弗炉里用 8 个小时缓慢加热到 600 ℃,在 600 ℃停留 10 个小时。 再用 8 个小时加热到 1150 ℃ 并保温 4 个小时,保证原料充分互溶并开始反应。 接下来先降温到 1000 ℃,速率为 3 ℃/h,再以 1 ℃/h 的速率缓慢降温到 550 ℃, 最后自然冷却到室温。此方法可以得到较为大块的单晶样品,如图 4.3 (b)所示, 尺度可以达到 5-6mm。

为了进一步调控 CeCuAs2 的物性,我们还尝试用固态反应法合成几个 Cu 含量变化的多晶样品。将 Ce、Cu 和 As 的粉末按 CeCu_{0.9}As2、CeCu_{1.0}As2、CeCu_{1.1}As2、CeCu_{1.2}As2、CeCu_{1.2}As2、CeCu_{1.5}As2 的比例配料并压片封入高真空的石英管中。 烧制过程如下:先用 12 个小时加热到 600 ℃,在 600 ℃停留 24 个小时。然后在用 5 个小时加热到 900 ℃,在 900 ℃保温 10 天,然后将石英管取出直接放进凉水里淬火。样品取出后研碎压片,封进石英管里再退火 7 天,退火温度为 900 ℃,最后得到 CeCu_xAs2 多晶样品。



图 4.3 CeCuAs2 单晶样品图像。

(a)用 Bi 做助熔剂合成的单晶样品(S1)。(b)固态反应法合成的样品(S2)。

Figure 4.3 Single crystal photo images of CeCuAs₂.

(a) Single crystal (S₁) grown from high temperature Bi-flux method. (b) Single crystal (S₂)

grown from solid-state reaction method.



图 4.4 CeCuAs2 单晶(Bi 助熔剂法)的 EDX 能谱。

Figure 4.4 The EDX result of CeCuAs₂ (Bi-flux).

4.2.2 结构表征

为了得到 CeCuAs₂ 的晶体结构参数,我们做了室温下的单晶 X 射线衍射测 试,收集到大量的衍射图谱,并采用 SHELXL-2014/7 程序对结构因子 F²进行 全矩阵最小二乘法拟合来精修结构。表 4.1 和 4.2 分别为用助熔剂法和固态反应 法合成的单晶样品的晶胞参数以及原子占位信息。

从表 4.1 和 4.2 可以看到,两种不用方法合成的样品有些许差别,而这些差 别反映在物性上尤其明显(下面将会讨论)。助熔剂法合成的样品 S₁是符合化学 计量比 1:1:2 的 HfCuSi₂结构(图 4.5 (a)),而固态反应法合成的样品 S₂中,Cu 稍微过量,且这些过量的 Cu 占据在"2c"位置上,使得 S₂成填充的 HfCuSi₂结构 (图 4.5 (b))。

图 4.6 展示的是退火后的 CeCu_xAs₂ 多晶样品粉末 X 射线衍射图谱, x 取的 是名义上的比例。可以看到: 当 x 取值较小时(不超过 1.2),峰位比较完整且几 乎没有杂相; 当 x 大于 1.2 时, 20 角在 35 度附近的主峰有所缺失,其他位置也 有一些杂峰,说明在维持同样晶体结构的情况下 Cu 含量最多能达到 1.2。插图 显示的是 x = 1.0、1.1、1.2 时,主峰位置的放大图。可以明显看到随着 x 增加, 主峰右移,表明 Cu 含量的增加使得晶格常数变大。

表 4.1 Bi 助熔剂法合成的 CeCuAs2 单晶样品的精修结果

化学式	CeCu _{0.98} As ₂								
晶体结构	四方 HfCuSi2 结构								
空间群	P4/nmm (No.129)								
晶格常数	a = b = 4.0011 (3) Å, $c = 10.1390$ (6) Å								
单胞体积	162.31 (3) Å ³								
R 指数	R = 0.0364, WR2 = 0.0864								
原子	Wyck. ^a	х	у	Z	$U_{eq}{}^{b}$	o.p. ^c			
Ce	2c	0.75	0.75	0.75845	0.00983	1			
Cu	2b	0.75	0.25	0.5	0.01287	0.983			
As1	2a	0.75	0.25	1.0	0.01987	1			
As2	2c	0.25	0.25	0.64967	0.0103	1			

Table 4.1 Refinement results of CeCuAs₂ single crysal grown from Bi-flux method

^aWyckoff 位置。

^b 各向同性的原子位移参数。

° 占有率。

表 4.2 固态反应法合成的 CeCuAs2 单晶样品的精修结果

Table 4.2 Refinement results of CeCuAs₂ single crysal grown from solid-state reaction

method										
化学式	CeCu _{1.05} As ₂									
晶体结构	四方填充的 HfCuSi2 结构									
空间群	P4/nmm (No.129)									
晶格常数	a = b = 4.0133 Å , $c = 10.0975$ Å									
单胞体积	162.636 (19) Å ³									
R 指数	R = 0.0251, WR2 = 0.0546									
原子	Wyck.	Х	у	Z	U _{eq}	o.p.				
Ce	2c	0.75	0.75	0.7586	0.00757	1				
Cu1	2b	0.75	0.25	0.5	0.0107	0.987				
Cu2	2c	0.25	0.25	0.8883	0.00067	0.058				
As1	2a	0.75	0.25	1.0	0.0195	1				
As2	2a	0.25	0.25	0.6495	0.00765	1				



图 4.5 CeCuAs2 的晶体结构。

(a) 化学计量比的 HfCuSi₂结构。(b) 微量 Cu 填充在"2c"位置的 HfCuSi₂结构。

Figure 4.5 Crystal structure of CeCuAs₂.

(a) Stoichiometric $HfCuSi_2$ - type structure. (b) Stuffed $HfCuSi_2$ structure.





Figure 4.6 Powder XRD pattern for CeCu_xAs₂ polycrystalline samples.

4.3 CeCuAs₂的物性测量和讨论

4.3.1 电阻率和霍尔效应

我们测量了多块样品的电阻率 $\rho(T)$,发现 Bi 助熔剂法合成的样品(S₁)电 阻率行为基本一致,而固态反应法合成的不同批次样(S₂,S₂'和S₂")低温电 阻率行为各不相同,如图 4.7 所示。S₁电阻率呈典型的重费米子金属行为(图 4.7 (a)),和之前文献报道的完全不同。从室温往低温冷却,电阻率逐渐下降,在 60 K 左右出现近藤效应相关的 -ln*T*上升行为。发生近藤相干后又开始急剧下降, 并在 T = 7.9 K 出现一个转折,表示此处发生了反铁磁相变(后面的磁化率,比 热实验可以证实)。S₂ 类样品的电阻率在 10 K 以上表现出 ln*T* 行为(图 4.7(b)), 和文献报道的数据一致。但是,S₂ 类样品的物性具有较强的样品依存性,比如, 在低温下,样品 S₂ 一直上升;S₂'的电阻逐渐变平;而 S₂"的电阻在达到峰值 后开始下降。这和 Ce₃Bi₄Pt₃ 掺 La 的电阻率行为(图 1.13 (a))有点类似^[48]。 Ce₃Bi₄Pt₃ 是典型的近藤绝缘体,掺 La 后杂化能隙被抑制,逐渐变成一个无序 (disorder)的重费米子金属。需要补充一句的是 Bi 助熔剂法合成的某些批次样 品也表现出了 S₂类样品电的阻率行为。





(a)化学计量比样品 S₁(助溶剂法制备)的电阻率曲线, T_N=7.9 K 为反铁磁相变温度。
(b)非化学计量比样品 S₂, S₂'和 S₂"(固态反应法制备)的电阻率曲线。

Figure 4.7 Electric resistivity plots of CeCuAs₂.

(a) Electric resistivity for stoichiometric sample S_1 (prepared by flux method), where $T_N = 7.9$ K represents antiferromagnetic phase transition. (b) Electric resistivity for non-stoichiometric samples S_2 , $S_2' \neq S_2''$ (prepared by solid-reaction method).

为了进一步理解 CeCuAs₂这种类似半导体, 甚至金属的电阻率行为, 我们测量了 S₁, S₂和 S₂'的霍尔电阻率 ρ_{xy} , 如图 4.8 所示。在 2 K 和 5 K 时, S₁样品 在 4 T 附近具有一个微弱的转折, 暗示着该材料可能存在变磁相变或者磁场诱导 的铁磁相。该现象在 S₂样品中有也存在迹象, 值得进一步的深入研究。在以下 的讨论中, 我们主要关注低磁场下的正常霍尔效应。通过分析可以发现, 虽然 S₁ 和 S₂的电阻率行为差别很大, 但它们的正常霍尔效应似乎非常一致。图 4.8 (d) 展示的是从低场线性部分拟合得出的霍尔系数 R_H 随温度变化的曲线。根据 R_H , 我们可以计算出 S₁和 S₂在 T = 50 K (远离磁有序或磁短程关联的温度)的载流 子浓度, 分别为 3.96 × 10²¹ cm⁻³和 1.06 × 10²¹ cm⁻³, 这是典型的半金属载流子 浓度。或许正因为 CeCuAs₂是一个近藤半金属, 所以它没有表现出近藤绝缘体那 般大的热电势。

CeCuAs₂ 这种同时含有类似金属和半导体电阻率的行为很容易让人联想到 重费米子半金属 CeNiSn^[82],该材料在 b(c)轴表现出半导体行为以及在 a 轴表 现出金属行为(图 1.14),分别对应赝能隙的打开和关闭。由此可见,S₁可能是 一个赝能隙闭合的半金属,而随着少量 Cu 在"2c"位置的掺入,导致赝能隙打开,形成 S₂。



图 4.8 CeCuAs2 的霍尔效应。

(a),(b)和(c)分别为样品 S₁, S₂和 S₂'在不同温度下的霍尔电阻率 ρ_{xy} 。(d) 三者的 霍尔系数。

Figure 4.8 Hall effect of CeCuAs₂.

(a), (b) and (c) represent the Hall resistivity ρ_{xy} of S₁, S₂ and S₂' at varying temperatures. (d) The Hall coefficient as a function of temperature for three samples.

4.3.2 磁化率

图 4.9 展示的是 S₁和 S₂的直流磁化率,外加磁场分别垂直和平行于 c 轴。 两个样品都表现出了明显的各向异性,且在 100 K 以上满足居里外斯定律 $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_P)$, C 为居里常数。由此可以得到各自的有效磁矩 (μ_{eff})和顺磁居 里温度 (θ_P), C 为居里常数。由此可以得到各自的有效磁矩 (μ_{eff})和顺磁居 里温度 (θ_P), 图 4.9 中插图显示的是 ab 面内的磁化率倒数 $\chi^{-1}(T)$ 曲线: S₁的 有效磁矩和居里温度分别为 $\mu_{eff}=2.62 \,\mu_B/\text{Ce}$ 和 $\theta_P=-17.7 \,\text{K}$; S₂的分别为 $\mu_{eff}=2.54 \,\mu_B/\text{Ce}$ 和 $\theta_P=-22 \,\text{K}$ 。两者的有效磁矩和 Ce³⁺离子的自由磁矩 (2.54 μ_B/Ce) 很接 近,而且居里温度都为负数,说明有反铁磁关联存在。 $\chi_{S1}(T)$ 在 c 轴方向有个明 显的尖峰,这是典型的反铁磁相变特征,对应*T*_N=7.9K。χ_{S2}(*T*)在低温下也表现出了微弱的磁性特征,*T*=3.6K左右开始缓慢下降,这是以前实验没有观察到的现象。而多晶样品的比热数据在 4 K 附近表现出的异常隆起至今还是个疑问^[143],这也许和我们观察到的磁化率特征有直接关系。



图 4.9 CeCuAs₂的直流磁化率曲线。

(a)和(b)分别是样品 S₁和 S₂的直流磁化率,外加磁场为 50 Oe,分别垂直和平行 c 轴。插图是各自在 ab 面内磁化率的倒数。

Figure 4.9 dc susceptibility plots of CeCuAs₂.

(a) and (b) represent dc susceptibility of S₁ and S₂, respectively. The applied magnetic field is pependicular and parallel to c-axis, and B = 50 Oe. Inset: Inverse susceptibility $1/\chi$ in ab-plain as a function of temperature for S₁ and S₂.



图 4.10 CeCuAs2(样品 S2)的交流磁化率曲线。

(a) 交流磁化率的实部。(b) 交流磁化率的虚部。

Figure 4.10 ac susceptibility plots of CeCuAs₂ (S₂).

(a) Real part of ac susceptibility. (b) Imaginary part of ac susceptibility.

为了理解 S₂ 在低温下表现出的磁性特征,我们测量了它在不同频率 (f)下的交流磁化率 χ_{S1}^{ac} ,图 4.10 分别为 χ_{S1}^{ac} 的实部 χ' 和虚部 χ'' 。可以看到,随着温度下降, χ' 和虚部 χ'' 在 T = 3.8 K 附近有明显特征,且在我们的测量精度范围内这个特征不随频率变化移动,因此可以排除自旋玻璃的可能性。

4.3.3 比热

图 4.11 展示的是零场下 S₁和 S₂的低温比热测量结果。S₁在 7.9 K 有个明显的峰,和电阻率以及直流磁化率上的特征温度一致,对应此处发生了反铁磁相变。 S₂的比热特征和文献中多晶数据一样^[143],在 4 K 附近微微隆起,表现在 *C/T* 曲



图 4.11 CeCuAs2 的比热测量结果。

(a)样品 S₁和 S₂的比热 C 随温度变化的曲线。(b) C/T 随 T²的变化。(c)和(d)分别是 S₁和 S₂的磁熵曲线,粗略的由 C/T 对 T 积分得到。

Figure 4.11 Specific heat measuremetal results for CeCuAs₂.

(a) Specific heat curves as a function of temperature for S_1 and S_2 . (b) *C/T* versus T^2 . (c) and (d) represent magnetic entropy for S_1 and S_2 , respectively, which is roughly calculated from integrating *C/T* with respect to *T*.

线上为一个特征峰(图 4.11 (d)),峰位在 T = 2.6 K,不像是磁性相变的行为。 结合前面讨论到的 S₂ 的磁化率特征,我们倾向于认为这可能是短程磁关联造成 的。从 *C/T* vs T^2 的曲线(图 4.11 (b))可以拟合得到 S₁和 S₂的电子比热系数 γ 值(注意:这种拟合方法没有忽略声子!!!),分别为 $\gamma_{S1} = 425$ mJ mol⁻¹ K⁻² 和 $\gamma_{S2} = 325$ mJ mol⁻¹ K⁻²,表明 CeCuAs₂ 是一个重费米子化合物。

此外,我们还由 *C/T* 对 *T* 积分粗略的估算了 S₁和 S₂的磁熵 S_M(没有扣除非 磁性背底),如图 4.11 (c) (d)所示。S₁在特征温度 $T_N = 7.9$ K 的 S_M为 3.13 J mol⁻¹ K⁻¹,即 S_M (T_N/T_K) = 0.54*R*ln2,因此可以得到近藤温度 $T_K = 12.9$ K^[136]。S₂ 在 $T_C = 2.6$ K 的 S_M为 1.68 J mol⁻¹ K⁻¹,即 S_M (T_N/T_K) = 0.29*R*ln2,因此它的近藤温 度 $T_K = 11.3$ K,和 S₁的非常接近。S₁和 S₂在特征温度处的磁熵均远小于基态为 克拉默二重简并态对应的磁熵 (*R*ln2),说明 CeCuAs₂的近藤效应很强,对磁熵 起很大的抑制作用。

4.3.4 多晶样品的电阻率和霍尔效应

前面多晶粉末 X 射线的结果已经表明 CeCu_xAs₂ 的 x 最多掺到 1.2,所以我 们挑选了多块 x = 1.0、1.1、1.2 的压片样品进行电阻率测量。令人意外的是所有 测量的多晶样品,电阻率都是随着温度降低一直上升(图 4.12),和单晶样品的 表现不太一致。说明多晶样品更容易形成 Cu 在"2c"位置部分填充的 HfCuSi₂结



图 4.12 CeCuxAs2 多晶样品电阻率随温度变化的曲线。

Figure 4.12 Electric resistivity as a function temperature for CeCu_xAs₂ polycrystalline

samples.

构。此外,多晶样品的电阻率绝对值要比单晶样品大接近两个数量级,和文献报道的多晶数据一致,这可能是由于多晶样品的晶粒边界散射效应造成的。

为了判断多晶样品的载流子浓度,我们还测量了 x = 1.0 样品的霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$,如图 4.13 (a)所示。多晶样品的霍尔系数 R_H 也可以从低场线性部分拟 合得出 (图 4.13 (b))。依据而 $n = 1/(eR_H)$, CeCuAs₂多晶样品在 T = 50 K 的载 流子浓度为 1.9×10^{21} cm⁻³,和单晶样品量级一致。



图 4.13 CeCuAs2 多晶样品的霍尔效应。

(a) 霍尔电阻率 ρ_{xy} 在不同温度下随磁场的变化。(b) 霍尔系数 R_H 随温度的变化。

Figure 4.13 Hall effect of CeCuAs₂ polycrystalline samples.

(a) Hall resistivity as a function of magnetic field at varing temperatures. (b) Hall coefficient R_H as a function of temperature.

4.4 本章小结

通过文献调研我们发现 CeCuAs₂ 是一个潜在的低载流子浓度近藤格子体系。 我们分别用 Bi 助熔剂法和固态反应法首次合成了 CeCuAs₂ 的单晶样品。单晶 X 射线衍射解析的结果表明它们分别可以形成符合化学计量比的"HfCuSi₂"相和 Cu 稍微过量的"HfCuSi₂"相。通过详细的电阻率测量,我们发现符合化学计量比 的"HfCuSi₂"相 CeCuAs₂ 样品表现出重费米子金属行为,且在 *T_N* = 7.9 K 形成反 铁磁序,而 Cu 过量的 CeCuAs₂ 样品表现出和文献一致的电阻率随温度降低而上 升的行为。霍尔效应的测量结果表明两种方法生长的 CeCuAs₂ 具有基本一致载 流子浓度,即 n~10²¹ cm⁻³ 左右。较低的载流子浓度表明我们可以将 CeCuAs₂ 归 类为近藤半金属,这可能是该材料的热电势比较小的原因。另外,直流磁化率和 比热的测量证实了符合化学计量比的"HfCuSi₂"相的反铁磁相变特征。而 Cu 过量的样品在低温直流磁化率、交流磁化率和比热上都表现出了由短程磁关联引起的明显异常。这种短程磁关联的微观机理还有待进一步的研究。此外,我们还做了Cu 含量调控的多晶 CeCu_xAs₂样品,发现 x 最多达到 1.2。电阻率和霍尔测量的结果表明多晶样品更倾向于形成 Cu 过量的相。

重费米子半金属 CeCuAs2表现出的 Cu 在"2c"位置微量占据便引起物性巨大 变化的行为非常少见。因为在重费米子体系中,费米能级通常被f电子的能级锁 定。导带电子的微弱变化一般很难引起电阻率的巨大变化。CeCuAs2敏感的基态 应该和该材料中的低载流子浓度有密切的关系,其中近藤欠屏蔽是否是输运现象 和磁性异常的原因,很值得做更深层次的探索。

第5章 铁磁半金属 PrAlSi 的晶体生长和物性研究

5.1 研究背景

近年来,磁性半金属中的物理问题受到越来越多人的关注。当半金属行为由 外尔费米子主导时,体系形成磁性外尔半金属^[149],更是受到人们的青睐。2015 年,第一个外尔半金属 TaAs^[150]被光电子能谱实验证实,它属于非磁性(具有时 间反演对称性)但空间反演对称破缺的体系。寻找既破缺了时间反演对称性又破 缺了空间反演对称性的磁性拓扑半金属^[151]成了重要的研究方向,人们期待这一 类体系里的相对论性外尔费米子通过与磁性相互作用,产生新奇的物理现象^[152]。 此外,因为其奇特的自旋相关电子态和电荷输运物性,磁性半金属在自旋电子学 领域有巨大的潜在应用价值^[153]。

另一方面,在探索具有强关联效应的低载流子浓度体系时,磁性半金属也时 常涌入人们的视野,这类体系包括关联狄拉克半金属 CalrO₃^[154]、近藤外尔半金 属 YbPtBi^[90]和 CeRu4Sn₆^[86]等。在探索新型磁性拓扑半金属的过程中,我们将主 要关注稀土基化合物,因为这类材料是潜在的关联量子材料。

最近,稀土基化合物 RAIX (*R* = La, Ce 和 Pr; *X* = Si 和 Ge)作为外尔半金属的备选材料,吸引了相当多的关注^[155-160]。当*R*为 Ce 或 Pr 时,它们都表现出长程磁有序行为,并且会形成两种不同的体心四方格子^[161]:一种是含有极性点群4mm的非中心对称 LaPtSi 结构,空间群是 I4₁md (No.109);另一种是含有对称点群4/mmm的中心对称α-ThSi₂结构,空间群是 I4₁/amd (No.141)。相较于前者 Al 原子和 *X* 原子在 4a Wyckoff 位置上的有序排列,在后者,Al 和 *X* 原子无规则地排布在 8e 位置上。图 5.1 给出了这两种结构的详细比较^[155]。

目前为止,在 RAIX 家族中,X 为 Ge 的化合物已被广泛研究,但关于这类 化合物的磁性,文献有很大的分歧。比如,理论预测 RAIGe 为铁磁外尔半金属 ^[157],但仅有一部分实验显示 CeAlGe 是铁磁材料^[155,156],另一部分实验显示为反 铁磁性材料^[162]。甚至有文献报道 PrAlGe 是自旋玻璃^[156]。另一方面,PrAlSi 作 为 RAIX 家族的另一个材料,其结构和磁性之前也偶有报道^[162-164],但同样存在 着争议。表 5.1 是我们对 RAIX 家族已经报道过的材料结构和磁性做的简单总结。

本章将聚焦于 PrAlSi。首先简单介绍该化合物的单晶合成过程,然后详细研 究它的晶体结构、磁性、输运和热力学性质。众所周知, Pr³⁺离子的 4*f*² 电子构型 是各类 Pr 基金属间化合物奇特物性,如磁有序、金属-绝缘体转变和重费米子等 行为的主要原因^[165]。PrAlSi 中的 Pr 离子已被文献证实是正三价。为了探讨 PrAlSi 中 Pr 的 4*f* 电子对其物性的贡献,我们还合成并研究了它的非磁性参照物,即 LaAlSi 单晶材料。



图 5.1 RALX 的两种结构示意图[155]。

左图是非中心对称的 LaPtSi 结构,空间群为 I4₁/amd,其中 Al (黄色球)和 X (蓝色球)原子有序排列。右图是中心对称的α-ThSi₂结构,空间群为 I4₁/amd, Al 和 X 原子(绿色球)等比例混合排列。

Figure 5.1 Crystal structure of RAIX^[155].

The left figure is noncentrosymmetric, I4₁md, LaPtSi type structure, where Al (yellow) and X (blue) atoms are arranged in order. The right figure is centrosymmetric I4₁/amd, α -ThSi₂ type structure, where Al and X atoms (green) are randomly arranged.

表 5.1 文献报导过的典型 RAIX 化合物的结构和磁性

Table 5.1 Crystal structure and magnetism of typical RAIX compounds reported in literature

RAIX	结构和磁性
CeAlGe	NCS ^a /AFM ^b [161]; CS ^c /AFM[164]; CS/FM ^d [162]
PrAlGe	NCS/SG ^e [156]; NCS/FM[160]
CeAlSi	CS/FM[164]; CS/AFM[162]
PrAlSi	NCS/FM[160];CS/FM[163]和本文
^a 非中心对称结构	

^b反铁磁 ^c中心对称结构 ^d铁磁 ^e自旋玻璃

5.2 PrAlSi 的单晶生长和结构表征

5.2.1 晶体生长

单晶 PrAlSi 和 LaAlSi 的样品是由高温 Al 自助熔剂法生长的^[163]。单晶制备 过程如下:高纯度的块状原料 La/Ce、Si 和 Al 按摩尔量 1:1:10 的比例配比, 装进氧化铝坩埚,然后封入高真空的石英管内。装载原料的石英管在马弗炉里用 12 个小时缓慢加热到 1150 ℃,然后在 1150 ℃ 停留 12 个小时,保证原料充分 互溶并开始反应。之后再开始慢慢降温到 750 ℃,速率为4 ℃/h,并停在 750 ℃ 退火两天,等待离心。多余的液态助熔剂 Al 在 750 ℃ 高温下用高速离心的方法 去除,最后得到许多表面光亮的盘状单晶,如图 5.2 的插图所示,尺寸都在 3×2×0.5mm 左右。某些单晶表面附着有部分多余的 Al 助熔剂,用稀释过的 NaOH 溶液即可去除。

5.2.2 晶体结构

前面已经提到, *RAIX* 家族有两种非常接近的结构, 分别为 LaPtSi 和α-ThSi₂ 构型, 这两种不同的结构是由于 AI 和 *X* 原子的有序或无序造成的。图 5.2 是



图 5.2 PrAlSi 的粉末 X 射线衍射图谱。

Figure 5.2 Powder x-ray diffraction pattern of PrAlSi.

PrAlSi 的粉末 X 射线衍射图谱,可以看到完全没有杂相,衍射峰位能完美的与 文献中^[155,156]报道过的重合。但是,粉末 X 射线衍射对于判断我们合成的 PrAlSi 属于哪种构型几乎提供不了多少有用的信息。

为了确认 PrAlSi 是哪种结构构型,我们做了室温下的单晶 X 射线衍射测试, 收集到大量的衍射图谱,并采用 SHELXL-2014/7 程序对结构因子 F²进行全矩阵 最小二乘法拟合。单晶 X 射线衍射分析的结果表明本研究所涉及的的 PrAlSi 样 品是中心对称的,空间群为 I4₁/amd 的α-ThSi₂结构。最佳的精修结果(表 5.2) 显示,Al 和 Si 原子无序地占据相同的 8e 位置,且 Al 比 Si 的比例稍大。这和 EDX 的测试结果一致,化学式为 PrAl_{1.13}Si_{0.87}。单晶 X 射线衍射精修得到的晶格 常数分别为 a=4.2255 Å, c=14.534 Å。与之相应,我们还尝试了用另一种非中 心对称的 LaPtSi 结构来做精修,得到的结果(表 5.3)所示。这里,Al 和 Si 的 各向异性位移参数(U_{ii})异常大,甚至有的是负的,表明该结构的不合理。两种 不同的结构精修都表明 PrAlSi 中的 Al 有些许过量,这种现象似乎在用 Al 做自 助熔剂合成的材料里很常见^[163],也再次指明 Al 和 Si 原子占据位置的无序。实 际上,正如文献^[163]报导的那样,在α-ThSi₂结构的 PrAl_xSi_{2-x}中,Al 和 Si 原子的 比例可以在很大的区间内均匀波动。

值得一提的是,最近有一篇文章^[160]报道 PrAlSi 具有非中心对称结构,和我 们单晶解析的结果正好相反。在该文章中,作者采用二次谐波产生(SHG)来测 定晶体对称性。这是一种光学表征方法,能判定出材料结构的极性。虽然他们测 得的晶体结构和本文有分歧,但他们报导的基本物性和本文相差不大。造成结构 解析结果分歧的原因很可能是 Al 和 Si 原子排布的部分无序和二者化学计量比的 偏离。为了弄清楚这个分歧,未来有必要对 PrAlSi 的晶体结构做更加详细深入 的研究。中心对称结构意味着没有发生空间反演对称性破缺,体系需要通过加磁 场或者发生铁磁相变来破坏时间反演对称性,产生外尔点。

5.3 PrAlSi 的物性测量和讨论

直流磁化率和磁化曲线测量是在 SQUID-VSM 中完成的。电阻率和霍尔效应测量在 PPMS 中进行,采用标准的四线法。输运测量时电流平行于 ab 面,样品尺寸为 0.3×1×3 mm³。交流磁化率和比热测量也是在 PPMS 中进行的,交流磁化率选用的是 PPMS 搭载的交流磁强计测量杆,比热采用的热弛豫法。

表 5.2 PrAlSi 用中心对称的 α-ThSi2 结构精修的结果

化学式	PrAl _{1.13} Si _{0.87}									
晶体结构	四方α-ThSi2类型									
空间群	I4 ₁ /amd (No.141)									
晶格常数	$a=b=4.2255\ \text{\AA}$, $c=14.534\ \text{\AA}$									
					* *	••	••			
原子	Wyck.	Х	У	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	o.p.		
原子 Pr	Wyck. 4a	x 0.5	у 0.75	z 0.375	0.0069	0.0069	0.0050	o.p. 1		
原子 Pr Al	Wyck. 4a 8e	x 0.5 0.5	y 0.75 0.25	z 0.375 0.2082	0.0069 0.019	0.0069 0.002	0.0050 0.003	0.p. 1 ~0.6		

Table 5.2 Refinement results of PrAlSi based on centrosymmetric α-ThSi₂ type

表 5.3 PrAlSi 用非中心对称 LaPtSi 结构精修的结果

Fable 5.3 Refinement results of PrAISi based on noncentrosymmetric LaP	tSi	ty	γp)(2
--	-----	----	----	----	---

化学式	PrA1 _{1.19} Si _{0.81}									
晶体结构	四方LaPtSi类型									
空间群	I4 ₁ md (No.141)									
晶格常数	a=b=4.2255 Å , $c=14.534$ Å									
原子	Wyck.	Х	у	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	o.p.		
Pr	4a	0.5	0.5	0.4162	0.0061	0.0061	0.0043	1		
A11	4a	0	0	0.4997	-0.0062	-0.0069	0.0150	1		
Si	4a	0	0.5	0.5838	0.058	0.0106	-0.007	~0.8		
A12	4a	0	0.5	0.5838	0.058	0.0106	-0.007	~0.8		

5.3.1 磁化率

图 5.3 总结了 PrAlSi 的直流磁化率测量结果。图 5.3 (a) 是沿 c 轴方向测量的磁化率,外加磁场为 50 高斯。随着温度降低,不论是加场冷却 (FC) 还是零场冷却 (ZFC)的磁化率曲线都会在某一温度突然急剧增加,表明在这一温度发生了铁磁相变。对磁化率曲线做一个微分 d χ /dT,如图 5.3 (c)的插图,可以得到铁磁转变温度 T_C = 17.8 K,和文献^[160, 163]报导过的基本一致。值得提到的是,文献^[163]所测量的同样是非化学计量比的 PrAl_{1+x}Si_{1-x}, x 分别为 0.15 和 0.19,与



图 5.3 PrAlSi 的直流磁化率测量结果。

(a) 在 50 Oe 的磁场下测得的磁场平行于 c 轴的 FC 和 ZFC 磁化率, 插图是磁场垂直 c 轴的 ZFC 磁化率。图中 T_{M1}、T_{M2} 和 T_C 可以明显被观察到。(b) 在不同方向上的磁化率倒数。(c)(d) 不同磁场下磁场沿 c 轴的 FC 和 ZFC 磁化率。(c) 中插图是沿 c 轴 FC 磁化率 微分曲线, 磁场为 50 Oe。(d) 中插图是磁场为 0.5 T 的 FC 和 ZFC 磁化率。

Figure 5.3 Experimental results of dc magnetic susceptibility measurements for PrAlSi.

(a) The magnetic susceptibility measured in FC and ZFC mode with B = 50 Oe for $B \parallel c$. The inset shows $\chi_{\perp c}$ curve, T_{M1} , T_{M2} and T_C can be clearly observed in both figures. (b)The inverse susceptibility for both $B \parallel c$ and $B \perp c$. (c) and (d) show FC and ZFC susceptibility $\chi(T)$, respectively, measured in varying dc fields oriented along c. Inset of (c) displays the derivative $d\chi/dT$ of the FC $\chi(T)$ curve measured in B = 50 Oe. Inset of (d) displays the ZFC and FC $\chi(T)$ results obtained for B = 0.5 T.

我们的样品非常接近。磁场平行于 c 轴与垂直于 c 轴时磁化率的巨大比值在 T_C 以上就表现出来,说明 PrAlSi 有很强的磁晶各向异性。此外,在 T_C 以下,磁化 率出现两个微弱的拐点,分别对应图 5.3 (a)中的 T_{M1} 和 T_{M2} 。由磁化率的微分 曲线以及下面将要展示的交流磁化率数据,可以确定 $T_{M1} \approx 16.5$ K, $T_{M2} \approx 9$ K。与 之相应, FC 磁化率和 ZFC 磁化率在 T_C 以下显著分叉,表明 PrAlSi 在 T_{M1} 和 T_{M2}

以下可能存在自旋玻璃行为。这种铁磁相变或反铁磁相变温度以下发生的自旋玻 璃行为通常可以归类为再入型自旋玻璃或者自旋玻璃簇^[163],经常在一些存在磁 阻挫或原子无序的材料中被观察到,比如 Eu_xSr_{1-x}S^[166]和 Mn₃Sn^[167]。实际上,类 似的自旋玻璃行为在同家族的 PrAlGe 中也曾被观察到^[156]。图 5.3 (b)展示的是 随温度变化的磁场平行和垂直于 c 轴时的磁化率倒数曲线,高温段的线性变化呈 现出居里外斯行为,拟合可以得到各自的有效磁矩分别为 3.47 μ_B 和 3.6 μ_B,很接 近 Pr³⁺离子的自由磁矩 3.58 μ_B。

为了更清楚地理解 PiAlSi 复杂的低温磁性相,我们沿着 c 轴施加了不同的 磁场来调控磁性相的变化,测得的 FC 和 ZFC 磁化率曲线如图 5.3 (c),(d) 所 示。从图 5.3 (c) 的黑色箭头指示可以看到,随着磁场的增加, T_{M2} 在连续减小。 由于 T_{M1} 与 T_C 很靠近,所以它俩随磁场的变化很难分辨。与此同时,随着磁场 增加,ZFC 磁化率在 T_C 处急剧增大的行为逐渐被抑制,如图 5.3 (d)所示。图 5.3 (d) 插图展示的是在一个相对较高的磁场 B = 0.5 T 测得的 FC 和 ZFC 磁化 率,这两条曲线变得很接近,而且在 T_C 以下没有任何异常。

为了进一步确认 *Tc* 以下是否是自旋玻璃以及低温磁性相随磁场的变化,我 们详细测量了 PrAlSi 的交流磁化率。图 5.4(a)展示的是在交流磁场为 10 Oe, 频率f = 333 Hz 条件下测得的随温度变化的交流磁化率的实部(χ')和虚部(χ')。 随着温度降低, $\chi'(T)$ 曲线在 *Tc* 处急剧上升,表现为 d χ' /dT 曲线(图 5.4 (b))上 的尖锐的极小值。不同于典型的铁磁体,低于 *Tc* 时, $\chi'(T)$ 没有迅速减小^[168], 而是在前文提到的 *T_{M1}*和 *T_{M2}*处出现宽峰,这两个宽峰在 d χ' /dT 曲线上能更清晰 地被观察到。伴随着铁磁相变, $\chi''(T)$ 不再为零,而是缓慢上升,并在*T_{M1}*处出现 一个异常的"肩膀",这个行为进一步表明*T_{M1}* 以下的磁性相不是一个反铁磁相, 因为反铁磁相的 $\chi''(T)$ 为零^[168]。在*T_{M2}*处,类似的"肩膀"在 $\chi''(T)$ 曲线上也能被观 察到,尽管非常微弱。

如图 5.4 (c), (d) 所示,随着交流频率f的增加, T_{M1} 和 T_{M2} 均向高温移动, 表明这两个温度的确对应自旋玻璃相变。图 5.4 (e), (f) 分别展示的是不同磁场 (dc)下的 $\chi'(T)$ 和 $d\chi'/dT$ 曲线。加场后, T_C 和 T_{M1} 发生分离。前者轻微的向高 温端移动,显示出铁磁相变的特征;而后者向低温端偏移,且在 0.4 T 的磁场下 就已经被完全抑制。



图 5.4 PrAlSi 的交流磁化率测量结果。

(a) 交流磁化率的实部(χ') 和虚部(χ') 对比。(b) 图是相应的 d χ' /dT 和 d χ'' /dT。图 中垂直的虚线分别对应相变温度 T_C 、 T_{MI} 和 T_{M2} 。(c), (d) 零直流磁场,不同交流频率下的 $\chi'(T)$ 和 $\chi''(T)$,随着频率升高, T_C 没有发生改变, T_{MI} 和 T_{M2} 向高温端移动。(e),(f) 不同 磁场下随温度变化的 $\chi'(T)$ 和 d $\chi'(T)$ /dT,从(f) 图可以清楚地看到随着磁场升高, T_C 向高温 移动, T_{MI} 向低温移动。

Figure 5.4 Experimental results of ac magnetic susceptibility measurements for PrAlSi.

(a) Real (χ') and imaginary (χ'') component of ac susceptibility, the corresponding derivatives of $d\chi'/dT$ and $d\chi''/dT$ are shown in panel (b). (c), (d) Temperature dependence of $\chi'(T)$ (c) and $\chi''(T)$ (d), measured with various frequencies f in zero dc field. While T_C is robust to the change of ac field frequency, the anomalies corresponding to T_{M1} and T_{M2} shift to higher temperature upon increasing f. (e), (f) Temperature dependence of $\chi'(T)$ (e) and $d\chi'/dT$ (f) in varying dc fields. It can be clearly seen from panel (f) that T_C increases, whereas T_{M1} decreases, with increasing dc field.

图 5.5 展示的是几个温度点下测量的低场等温磁化曲线 M(B),磁场平行于 c 轴。当温度低于 T_C 时,我们可以看到 M(B)线性增加,直到类似变磁性相变的临 界场 B_C 处才逐渐变平。T = 2 K 时, M(B)在 $B_C \approx 0.43$ T 处饱和,饱和磁矩是 $3.4\mu_B$,和 Pr^{3+} 离子的自由磁矩 ($gJ=3.2\mu_B$) 很接近。在温度较高的 10、17 和 20 K,M(B)在较高磁场下也有类似的饱和趋向,如图 5.5 的插图所示。 Pr^{3+} 离子的局 域磁矩在一个较低的磁场被完全极化意味着 Pr 的九重简并(J=4)在晶体场(CEF) 中的劈裂和近藤屏蔽相较于铁磁 RKKY 相互作用相当微弱。不同于典型的铁磁体, *M*(*B*)在 2 K 时只有很微弱的回滞,表明在 *B*_c处的阶梯状(图 5.5 中箭头所示)磁化曲线并不代表自发铁磁极化,而是磁场诱导自旋玻璃向铁磁相转变的变磁性相变。



图 5.5 几个温度点下测量的低场等温磁化曲线。

箭头指示处是临界场 *B_c*,在此处低场自旋玻璃相转变成高场铁磁相。该图中同时展示 了 *T* = 2 K 时沿 *B* ⊥ c 测量的磁化曲线(灰线),这是为了和 B // c 的测量结果相对比,凸显 该材料中的磁各向异性。插图展示的是更高温度 *T* = 10, 17 和 20 K 下的磁化曲线。

Figure 5.5 Magnetization as a function of field $(B \parallel c)$ for selected temperatures.

Arrows indicate critical field B_c at which the low-field magnetic glassy phase changes to the high-field FM phase. Magnetization for $B \perp c$ (T = 2 K) is also shown in order to illustrate the large magnetic anisotropy. The inset panel shows M(B) measured up to a higher field of 7 T for T = 10, 17, and 20 K.

5.3.2 比热

图 5.6 (a) 是 PrAlSi 和 LaAlSi 随温度变化的比热 C(T)曲线。在 PrAlSi 的测量结果中, T = 17.8 K 处的 λ 型尖峰, 对应铁磁转变温度。随后在 16 K 左右, 出现一个微弱的"肩膀",这在插图中的 C/T vs T^2 曲线上看的更清晰。这个"肩膀"所在的温度与上文磁化率讨论到的 T_{M1} 一致,表明在 T_{M1} 处发生的微弱相变是体态性质。同样的, T_{M2} 对应的特征也能在 C/T vs T^2 曲线上隐约观察到。此外, C/T在 3 K 以下有点上翘 (图 5.6 (a) 插图)。这个行为很稳定,即使加到 9 T 磁场也

对它没影响,排除了由磁阻挫或额外相变造成的剩余熵的原因。我们认为这个低温上翘很可能与原子核肖特基比热贡献有关,如铁磁金属 PrAl₂ 中^[169]讨论的那样,它是由 Pr 原子核自旋态 (*I*=5/2) 在 4*f* 电子内场的影响下能级劈裂造成的。

图 5.6(b)展示的是扣去非磁性背底 LaAlSi 的比热后得到的 PrAlSi 磁比热 $C_m(T)$ 。在 30 K 附近, $C_m(T)$ 有一个显著的宽峰,非常靠近铁磁相变处的尖峰,这 是由 Pr³⁺离子多重态的晶体场(CEF)劈裂引起的肖特基比热行为。根据 $C_m(T)$ 曲线,我们计算了 PrAlSi 的磁熵(S_m),如图 5.6(c)所示。 S_m 在 T_c 处达到 7.9 J/mol K,略微高于 Rln2(5.76 J/mol K)。显然, T_c 以下的磁熵释放极大地受 30 K 附近的肖特基比热影响。如果把肖特基比热平滑的外延到 T_c 以下并从 C_m 中扣 掉,再计算得到的磁熵非常接近 Rln2。因此,考虑到 Pr³⁺离子的 4f²构型,我们 认为 PrAlSi 的基态是一个非克莱默(non-Kramers)磁性二重简并态。



图 5.6 PrAlSi 和 LaAlSi 的比热测量结果。

(a) PrAlSi 和 LaAlSi 的比热曲线, 插图显示了除 *T_C* 处 λ 类型的尖峰外, 在 *T_{M1}* 处有一 个很宽的"肩膀"以及 *T_{M2}* 处微弱可见的特征(和直线相比更加突出)。(b) PrAlSi 的磁比热 贡献, 为了估算大致的晶体场劈裂能级, 我们计算并画了一条基态是二重简并态以及二重激 发态能隙为 60 K 的实线。(c) 由 *C_m/T* 对 *T* 积分得到的磁熵 *S_m*。

Figure 5.6 Experimental results of heat capacity measurements for PrAISi and LaAlSi.

(a) Specific heat as a function of temperature for PrAlSi and LaAlSi. In addition to the λ -type peak observed at T_c , a broad shoulder at $T \approx T_{M1}$ and a weak feature at $T \approx T_{M2}$ (highlighted by comparing to the straight line) are also visible, see inset. (b) Magnetic contribution to the specific heat, C_m , to estimate the probable CEF splitting energy, a solid line calculated simply from a ground state doublet and an excited doublet at 60 K is also shown. (c) Magnetic entropy S_m , obtained by integrating C_m/T with respect to T.

考虑 α-ThSi₂ 类型的晶体结构,以及 PrAlSi 中 Pr³⁺的 D_{2d} (-42m) 点群, Pr³⁺ 的多重态在晶体场下将会劈裂成 5 个自旋单态和 2 个 non-Cramers 双重态,参考 PrSi₂^[170]中的讨论。实际上,如图 5.6 (c)所示,9 重简并的磁熵 (*R*ln9)在 100 K 内已完全释放,这意味着所有的晶体场激发态分布在一个相对较窄的能量窗口 内。为了进一步估算大致的晶体场劈裂能级,我们简单计算并在图 5.6 (b)中画 了一条基态是二重简并态以及二重激发态能隙为 60 K 的实线。可以看到,这条 线定性的吻合了 *C_m*(*T*)上 30 K 附近的宽峰。因此,可以认为整个晶体场激发态的 能量尺度大概在 60 K 左右。另外,和微弱的晶体场劈裂相关,我们在 PrAlSi 中 还观察到了巨大的磁热效应,下文将详细讲述。

根据上面的磁化率和比热数据分析,我们得到了 PrAlSi 在 B//c 方向的磁性相图,如图 5.7 所示。如交流磁化率(5.4 (e)和(f))显示的那样,,随着磁场增加 $T_{\rm C}$ 向高温移动。在零场且温度低于 $T_{\rm C}$ 时,存在两个微弱的自旋玻璃再入相变,温度分别为 T_{M1} = 16.5 K 和 T_{M2} = 9 K。施加磁场后, T_{M1} 和 T_{M2} 逐渐被抑制,在 $B_c(T)$ 下形成两个封闭的磁性相,分别标注为 II 和 III(图 5.7)。之前已经提到,II 和 III 区域不是反铁磁相,因为 χ " 不为零。





Figure 5.7 Temperature-field magnetic phase diagram of PrAlSi

要理解 PrAlSi 既有铁磁性又有两个自旋玻璃再入行为的复杂磁性相图,我 们首先考虑这个化合物的原子无序性。原子占位的无序性可以引起随机或者竞争 的交换相互作用,这一点在具有玻璃性铁磁行为的 Mn₃Sn^[167]中曾经被讨论到。 另外,低载流子浓度(参考下文对霍尔效应的介绍),通过影响 RKKY 非直接交换相互作用,也是造成长程磁有序不稳定的关键因素。类似效应曾在 EuB₆^[171]中被讨论过。EuB₆ 是一个非常著名的铁磁半金属,它的多重磁性相变很有可能就跟低载流子浓度有关。低载流子浓度,或者说,相对于 RKKY 相互作用能量尺度的小费米能级对于 EuB₆ 的复杂磁性相图起了决定性作用。

5.3.3 电阻和磁阻

图 5.8 是 PrAlSi 和 LaAlSi 的 ab 面内电阻曲线 $\rho(T)$ 。由于这类化合物中 Al 和 Si 的无序排列,使得它们的剩余电阻比例 $\rho_{300K}/\rho_{2K} \approx 3.8$ 很小,这在 RALX 家 族中似乎是个普遍现象^[155]。随着温度降低到 100 K 左右, $\rho(T)$ 由声学波声子散 射主导并呈线性减小。随着进一步往下降温,PrAlSi 的 $\rho(T)$ 在 50 K 左右开始弯 曲,而 LaAlSi $\rho(T)$ 在 50 K 变平。通过 $\rho_{PrAlSi} - \rho_{LaAlSi}$,我们可以得到 PrAlSi 电阻的磁贡献 ρ_m ,如图 5.8 中的绿色实线所示。 ρ_m 没有表现出明显的-InT 相关 的 Kondo 效应,但在 50 K 左右有一个很宽的隆起,这很有可能跟上文比热部分 分析提到的晶体场效应有关。



图 5.8 PrAlSi 和它的非磁性背底 LaAlSi 的电阻曲线。

绿色实线是 PrALSi 电阻的磁贡献 ρ_m ,插图是电阻在 T_C 处的放大部分。

Figure 5.8 $\rho(T)$ of PrAlSi and its nonmagnetic analog LaAlSi.

The green solid line represents magnetic contribution ρ_m , the inset zooms $\rho(T)$ around T_{C} .

PrAlSi的 $\rho(T)$ 没有像通常人们在局域金属铁磁体中期待的那样在 T_C 以下下降,而是随着温度降低在 T_C 以上先缓慢上升,然后在 T_C 处形成一个尖峰,如图 5.8 插图所示。这个尖峰对磁场很敏感,沿 c 轴方向加一个 0.5 T 的小磁场就可以将其抑制。我们发现,电阻的这个行为在低载流子浓度的铁磁半金属里很常见,比如 EuCuP^[172]和 EuB₆^[173]。关于该行为目前为止有两种解释:一种解释认为在 磁相变附近有很强的自旋涨落效应^[174],另一种则认为在这类铁磁半金属里形成 了磁极子^[175]。



图 5.9 PrAlSi 的等温磁电阻曲线。

(a) PrAlSi 从 2 到 300 K 的等温磁电阻曲线 ρ(B)。(b) ρ(B)和 M(B)在 T = 2 K 的对
 比。(c) LaAlSi 和 PrAlSi 磁阻在T = 2 和 100 K 的对比。

Figure 5.9 Isothermal magnetoresistivity $\rho(B)$ of PrAlSi.

(a) Isothermal magnetoresistivity $\rho(B)$ of PrAlSi measured from 2 K to 300 K. (b) Comparison of $\rho(B)$ and M(B) at 2 K. (c) MR comparison of PrAlSi and LaAlSi at T = 2 and 100 K.

图 5.9 (a) 展示的是 PrAlSi 等温磁电阻曲线 (MR) $\rho(B)$, 测量条件为 $B \parallel c$ 且 $I \perp c$ 。当温度低于 T_C 时, $\rho(B)$ 随着磁场先微弱减小 (负磁电阻行为), 在铁磁 相恢复的临界场 B_C 后开始准线性增大, 直到测量的最高场 9 T。图 5.9 (b) 为 $\rho(B)$ 和 M(B)在 T=2 K 的对比。 B_C 以下的负磁阻行为是由自旋无序散射引起的, 这在自旋玻璃体系是一个常见的特征。在 300 K 的室温, B_C 以上的磁阻也一直 没有饱和, 这是具有小费米口袋的补偿型半金属典型的特征, 而半金属行为可以 由后面的霍尔效应测量证实。PrAlSi 在 T = 300 K, B = 9 T 时, 磁阻高达 40%, 甚至超过了一些典型的拓扑半金属^[176]。从图 5.9 (a) 中还能清晰地观察到磁阻 在低温下存在 SdH 量子振荡效应, 这也表明 PrAlSi 具有较小的费米口袋。如图 5.9 (c), 我们对比了 PrAlSi 和 LaAlSi 在两个典型的温度 (2 K 和 100 K) 的磁 阻,发现尽管两者磁阻行为很接近,但 LaAlSi 并没有表现出 SdH 量子振荡行为, 这意味着 PrAlSi 的铁磁相变特性对它的电子结构产生了巨大影响。

图 5.10 (a) 展示的是 $\rho(B)$ 在 T = 2 K 的量子振荡曲线。减去一个光滑且几 乎线性的背底(图中红色实线)后,我们可以得到振荡部分 $\delta\rho(B)$ (图中蓝线)。 $\delta\rho(B)$ 在 25 K 以下随 B^{-1} 呈周期性振荡,但振荡周期随温度发生异常变化,如图 5.10 (b) 所示。对 SdH 振荡部分作快速傅里叶变换(FFT)可以得到不同温度下 的振动频率,如图 5.10 (c),每个温度点都只对应一个主要频率。有趣的是,画 出振荡频率随温度的变化曲线以后(图 5.10 (d)),我们发现振荡频率 F 从 2 K 的 33 T 变到了 25 K 的 18 T;况且,F 随温度不是线性变化,而是在 T_C 处有明 显弯曲,意味着振荡频率的变化很可能与 PrAlSi 的铁磁有序有关。另外,从图 5.10 (c)中的 FFT 图谱可以看到,所有温度点的主频率左边都有一个"肩膀"。考 虑到后面将要讨论的霍尔效应测量揭示的双带作用,这个"肩膀"可能是反映费米 面上的空穴型能带的一个本质特征。

由昂萨格 (Onsager) 关系 $F = (\hbar/2\pi e)A_F$ 可以知道 SdH 振荡频率 F 正比于 和磁场垂直的费米面极值截面 $A_{\rm F}$,以上实验结果意味着 $A_{\rm F}$ 也随温度在发生变化。 从 2 K 到 25 K, 费米面居然变化了 40%, 非常令人惊讶。显然这不是由于热效应 使得费米狄拉克分布展宽引起的,因为费米温度 T_F ($\epsilon_F \sim 127 \text{ meV}$,下文有提到) 远高于 SdH 振荡发生的温度。尽管这种费米面大小随温度变化的现象很少见, 但类似的现象在近藤半金属 CeBiPt^[177]中也被观察到,很有可能和 f 电子能带与 传导电子能带的杂化作用随温度的依赖性有关。和 CeBiPt 相比,我们的 PrAlSi 可能并不属于这个范畴。这是因为 Kondo 效应在 PrAlSi 中很微弱,而且根据量 子振荡拟合得到的电子回旋有效质量很小,说明 PrAlSi 不存在很强的 f 电子与传 导电子杂化效应。PrAlSi 中振荡频率变化的另一个可能的原因是小费米面极大地 受铁磁有序转变的影响,比如对于 EuB₆,人们曾用与自旋极化相关的电子结构 来解释其光电导^[178]在内的诸多奇异物性。同样,铁磁半金属 Sr_{1-v}Mn_{1-z}Sb₂(y,z < 0.1)的 SdH 振荡频率也有很强的饱和磁矩依赖性^[151]。后面这个解释对于理解 PrAlSi 的振荡频率温度依赖性似乎更为合理,因为 SdH 振荡只在磁性 PrAlSi 中 被观察到,而且振荡频率在 T_C 附近变化最快。另外,值得一提的是 PrAlSi 的 T_C 会随着磁场的增加向高温移动(温度-磁场相图 5.7 所示),从零场下的 17.8 K 变



到振荡发生时的 30 K 左右,这刚好对应着 F 剧烈变化的温度窗口,如图 5.10

(d) 所示。



(a) T = 2 K的磁电阻曲线 ($B \parallel c \perp I \perp c$), 红线是它的光滑背底处理, 振荡的蓝线是 这两者的差值 $\delta \rho(B)$ 。(b) 几个温度点下随 B^{-1} 变化的 $\delta \rho$ 曲线, 可以明显的看到周期性随 温度在变化。(c) 振荡的 FFT 谱图。(d) 振荡频率随温度变化的曲线, 插图是用 L-K 公式 对 B = 7.5 T 的振荡幅值在 17 K 以下进行拟合, 得到回旋有效质量 $m_c^* = 0.0765 m_0$ 。

Figure 5.10 SdH quantum oscillation analysis for PrAlSi.

(a) Magnetoresistivity $\rho(B)$ measured at T = 2 K in the configuration B || c and $I \perp c$ and a smoothed background (red line). Their difference $\delta\rho(B)$ reveals significant SdH oscillations (blue line). (b) SdH oscillations at selected temperatures, shown as $\delta\rho$ vs B^{-1} . An apparent change of the oscillation period with temperature can be observed. (c) FFT spectrum below 25 K. (d) Temperature dependence of the SdH oscillation frequency. Inset: SdH oscillation amplitude as a function of temperature. A theoretical fitting for T < 17 K based on the standard Lifshitz-Kosevich formula yields a small cyclotron effective mass $m_c^* = 0.0765 m_0$.

图 5.10(d) 插图展示的是用 Lifshitz-Kozevish(L-K) 公式对 SdH 振荡幅度

峰值(B=7.5 T)的拟合。L-K 公式如下: $R_T = \alpha X/\sinh(\alpha X)$,其中, $\alpha = 2\pi^2 \kappa_B/e\hbar$, X = $m_c^* T/B$ 。拟合得到电子回旋有效质量 $m_c^* = 0.0765m_0$,其中 m_0 为裸电子质量。我们的拟合是在 17 K 以下完成的,因为 17 K 以下振荡频率还没有发生显著变化。如此小的电子有效质量和费米口袋使得 PrAlSi 在输运测试中很容易被观察到量子振荡效应。由于费米波失 κ_F 可以由 $A_F = \pi \kappa_F^2$ 决定,我们可以得到费米能级 $\epsilon_F = \hbar^2 \kappa_F^2/m^*$,大概是 127meV。

5.3.4 反常霍尔效应

铁磁材料中增强的贝里曲率引起的反常霍尔效应受到了广泛研究。最近,在 某些磁性拓扑材料中,如铁磁外尔半金属 Co₃Sn₂S₂^[94],人们发现反常霍尔电导率 可以高达 1100 Ω⁻¹cm⁻¹。除了基础物理的研究意义以外,这样的效应在低耗散自 旋电子学领域也受到了极大的关注^[153]。下面我们将要讨论 PrAlSi 的霍尔数据。 其反常霍尔电导率同样很大,尽管我们当前的实验显示该材料在零场下与外尔物 理没什么关联。

图 5.11 展示的是 PrAlSi 的霍尔效应测量结果。如图 5.11 (a) 所示,不论是 在 T_C 以上还是在 T_C 以下温度,霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 随磁场显然不是线性变化的。 这是由多带效应造成的,后面会用双带模型进行拟合分析。此外,在 $T < T_C$ 以及 $B < B_C$ 区域, $\rho_{xy}(B)$ 线性变化,与磁化曲线 M(B) (图 5.5)对应。通常,铁磁体 的霍尔电阻率可以用经验公式 $\rho_{xy} = \rho_{xy}^N + \rho_{xy}^A$ 表示,前一项是正常霍尔电阻率,和 磁场相关,后一项是反常霍尔电阻率, $\rho_{xy}^A = R_S M$ (R_S 是反常霍尔系数),和磁化 M(B)相关。基于这个公式,我们可以把 $\rho_{xy}(B)$ 在 T_C 以下分解成 ρ_{xy}^N 和 ρ_{xy}^A 两个部 分,图 5.11 (b) 显示的是T = 2K时的处理。

图 5.11 (c) 和 (d) 分别是等温正常霍尔电导率 $\sigma_{xy}^N(B)$ 和反常霍尔电导率 $\sigma_{xy}^N(B)$ 曲线, 两者由分离得到的 ρ_{xy}^N 和 ρ_{xy}^A 以及实际测量值 $\rho(B)$ 和 $\rho_{xy}(B)$ 计算得出。

由图可以看到, T_C 以下, $\sigma_{xy}^N(B)$ 没有明显变化,而巨大的反常霍尔电导率 σ_{xy}^A 仅



仅在Tc以下出现。

图 5.11 PrAISi 的霍尔效应测量结果。

(a)霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 在 |B| < 2T 内不同温度下的曲线($B \parallel c \perp I \perp c$)。插图是 $\rho_{xy}(B)$ 在 T = 2 K 时测量到 9 T 的曲线。(b) 根据 $\rho_{xy} = \rho_{xy}^N + \rho_{xy}^A$, 把 $\rho_{xy}(B)$ 在 T = 2 K 时分解成 $\rho_{xy}^N \ln \rho_{xy}^A$ 。(c) 和 (d) 正常霍尔电导率 $\sigma_{xy}^N(B)$ 和反常霍尔电导率 $\sigma_{xy}^A(B)$ 曲线。(c) 中插 图是 T = 2 K 时双带模型拟合正常霍尔电导率 σ_{xy}^N 的最优曲线。(e) 从 (d) 读取的反常霍 尔电导率 $|\sigma_{xy}^A|$ 及 B = 1 T 时的霍尔电导率 $|\sigma_{xy}|$ 。(f) 双带拟合得到的载流子浓度 ($n_e \ln n_h$) 以及插图为霍尔迁移率 ($\mu_n \ln \mu_e$) 的最优值。

Figure 5.11 the experimental results of Hall effect measurements for PrAlSi.

(a) The Hall resistivity $\rho_{xy}(B)$, measured with $B \parallel c$ and $I \perp c$, is shown for a field window |B| < 2 T for varying temperatures. Inset: $\rho_{xy}(B)$ measured at T = 2 K in a large field range up to 9 T. (b) The measured $\rho_{xy}(B)$ for 2 K is decomposed into a normal and an anomalous part, assuming $\rho_{xy} = \rho_{xy}^N + \rho_{xy}^A$. Panels (c) and (d) show normal and anomalous Hall conductivities. Inset of (c) display a two-band model best fit to the normal Hall conductivity at T = 2 K. (e) Anomalous Hall conductivity $|\sigma_{xy}|$ read from $\sigma_{xy}^A(B)$ shown in panel (d) and the total Hall conductivity $|\sigma_{xy}|$ read off at B = 1 T. (f) Carrier concentration and Hall mobility (inset) as best fitting results based on the two-band model on $\sigma_{xy}^N(B)$.

图 5.11 (e) 展示的从图 3.11 (d) 读出的反常霍尔电导率绝对值 $|\sigma_{xy}^A|$ 随温度变化的曲线(蓝色点线)。与之对比,黑色点线画的是在 B=1 T 时总的霍尔电

导率 $|\sigma_{xy}|$ 。显然,在 T_C 以下, $|\sigma_{xy}^A|$ 突然变得很大,达到了 2000 Ω^{-1} cm⁻¹ 左右, 甚至比 Co₃Sn₂S₂ 中观察到的巨大反常霍尔电导率更高。同样,总的霍尔电导 率在 T_C 以下也突然变大,再次说明铁磁相变对 PrAlSi 的电子结构影响很大。不 同于 Co₃Sn₂S₂ 由贝里曲率和铁磁性引起的巨大自发反常霍尔电导率,PrAlSi 的 反常霍尔效应是非本征的,与其零场下的自旋玻璃态相关。最近的工作^[160]也测 到了 PrAlSi 中类似的巨大反常霍尔电导率,作者称其来源于斜散射效应(skew scattering) 这一非本征过程。

用双带模型对正常霍尔电导率进行拟合可以得到载流子浓度(n_e 和 n_h)和 霍尔迁移率(μ_n 和 μ_e),公式如下:

$$\sigma_{xy}^{N} = \frac{n_{e}e\mu_{e}^{2}B}{1+\mu_{e}^{2}B^{2}} - \frac{n_{h}e\mu_{h}^{2}B}{1+\mu_{e}^{2}B^{2}} \dots (5.2)$$

拟合区间从-2T到2T。图 5.11(c) 插图展示的是 T = 2 K 时的最佳拟合曲线, 不同温度拟合得到的最佳拟合结果如图 5.11(f)所示。可以看到 PrAlSi 的载流 子浓度处在 10¹⁹ cm⁻³ 量级,远低于普通金属的 10²² - 10²³ cm⁻³,表明它是一个半 金属。此外,电子型的载流子浓度比空穴型高 3 - 4 倍,但迁移率后者更高,这 和 $\rho_{xy}(B)$ 低场下正的斜率一致。在更高的磁场(B > 4 T),由电子型的多子占据, $\rho_{xy}(B)$ 展现负的斜率,且随磁场准线性变化,如图 5.11(a)插图所示。

5.3.5 磁热效应

磁热效应(MCE)指的是由外磁场变化引起的材料的绝热温度变化。大的磁 热效应可以被用来固态制冷,近几十年来吸引了人们越来越多的关注^[179,180]。良 好的磁热材料在外磁场的作用下显现出巨大的等温磁熵变(Δ*S*_M)和绝热温度变 化(Δ*T*_{ad})。相当多的磁热研究都是致力于探索具有一级磁性相变的材料,有时也 会耦合进晶格,自由度,比如典型的磁热材料 Gd₅Si₂Ge₂^[181]在一级磁性相变附近 伴随有结构相变产生。此外,某些具有二级磁性相变的材料由于自身的大磁矩和 复杂磁性相也展现出了巨大的磁热效应,这类材料主要是稀土基的磁性化合物。 稀土离子的总磁矩 *J* 很大,在磁场的作用下通常伴随有晶体场劈裂,减小了基态 的简并度,不再是 2*J*+1,这一过程将会减少磁性基态的磁熵。上文的磁化率部分 详细分析了 PrAlSi 的复杂磁性相以及磁各向异性,比热部分也简单提到了其在
*T_c*附近的肖特基异常,这些特征给我们很强的动力去探究这个材料的磁热效应。 实际上,之前也有人简单计算过 PrAlSi 的磁热效应^[182],5 T 磁场下磁熵达到了 16 J/kg K,这个值也不小,但他们仅仅提供了一条数据。下面我们将详细探讨该 材料各向异性的磁热性能,并对所得结果做一定的分析。



图 5.12 PrAlSi 的磁热效应曲线。

(a) *H*// c 时 2-35 K 的等温磁化曲线 *M*(*H*),间隔为 3 K。(b) *H*⊥ c 时几个温度点的 *M*(*H*)。(c) 和 (d) 是由 *M*(*H*)计算得到的磁熵变 (-Δ*S_M*) 曲线,磁场分别平行和垂直于 c 轴。
(e) 绝热温变 ΔT_{ad} 曲线, (c)和 (e) 中绿色虚线分别是是 5 T 时基于比热计算得到的-Δ*S_M*和 Δ*T*_{ad} 曲线 (*H*// c)。(f) 相对磁制冷功率随磁场变化的曲线 (*H*// c)。

Figure 5.12 Magnetocaloric effect curves for PrAlSi.

(a) Isothermal magnetization M(H) measured for H//c in the temperature range 2–35 K, at each 3 K step. (b) Isothermal M(H) for $H \perp c$, which was measured in only limited temperature and field ranges. Panels (c) and (d) show the calculated isothermal magnetic entropy change ΔS_M based on the magnetization isotherms for H//c and $H \perp c$, respectively. (e) The adiabatic temperature change ΔT_{ad} in different fields with H applied along c. For comparison, $-\Delta S_M$ and ΔT_{ad} curves for 5 T estimated from the heat capacity is also shown in (c) and (e). (f) Relative cooling power estimated from the maximum value of $\Delta S_M(T)$ near T_c , as a function of field.

图 5.12 (a) 和 (b) 显示的是更全面的磁化曲线 *M*(*H*)测量结果。对应的磁场分别平行和垂直于 c 轴。当 *H* || c 时, *M*(*H*)在 *T*_C 以下很快达到饱和磁矩,高达

94.5 emu/g,这和 Pr^{3+} 的完全自由磁矩 $gJ = 3.2 \mu_B/Pr$ 接近。众所周知,低场下的巨大饱和磁矩正是大磁热效应材料所需要的^[179]。另一方面,M(H)在 $H \perp c$ 时很小,几乎比在 c 方向小一个数量级,且随磁场呈准线性变化。

基于实验测得的磁化曲线,我们计算了 PrAlSi 各向异性的磁熵变 (ΔS_M)。 根据热力学麦克斯韦关系 ($\partial S / \partial H$)_{*x*} = ($\partial M / \partial T$)_{*µ*}可得到计算 ΔS_M 的公式:

计算结果如图 5.12 (c) 和 (d) 所示。H//c 时, $-\Delta S_M$ 达到了 16.2 J/kg K 和 22.6 J/kg K, 对应的磁场分别为 3 T 和 5 T。这些值和经常被称为"巨大 MCE"的值相 当, 如 Gd₅Si₂Ge₂^[181]。与之相应,当 $H \perp c$ 时, $-\Delta S_M$ 要小一个数量级。值得一提 的是最近有很多研究各向异性 MCE 的文章,它们主要聚焦于二维层状铁磁材料, 比如 Cr₂Si₂Te₆^[183]等,它们的磁熵都比 PrAlSi 的 MCE 要小。

另一个衡量 MCE 的重要参量是绝热温变 (Δ*T_{ad}*), 它可以由比热和磁化曲线 计算得出, 计算公式如下:

 ΔT_{ad} 表示的是等熵温差,实际上该值可以通过比较零场下的熵 *S*(*T*, 0)和有限场下的熵 *S*(*T*, *H*)而获得。*S*(*T*, 0)可以由零场下的比热积分得出,而 *S*(*T*, *H*)可以通过 磁化计算得到的 ΔS_M 加上 *S*(*T*, 0)得出。如图 5.12 (e)所示, PrAlSi 的 ΔT_{ad} 曲线 (*H*// c)的形状和- ΔS_M 曲线类似,在 5 T 下的峰值为 6 K。图 5.12 (f)展示的 是相对制冷功率 (*RCP*),由 *RCP*= $|\Delta S_M^{max}| \delta T_{FWHM}$ 计算得到, δT_{FWHM} 指最大磁 熵变的半峰宽, PrAlSi 的 RCP 在 5 T 磁场下达到了 290 J/kg。

为了更进一步理解 PrAlSi 的铁磁相变,图 5.13 是我们画的 Arrot 曲线(M^2 vs H/M)。Arrot 曲线背后的思想是基于对磁自由能作关于 M 的朗道展开,当相 变为二级铁磁相变时,对应的 M^2 vs H/M 斜率都是正的。然而,如图 5.13 插图 所示,所有温度点的低场斜率都为负值,这意味着自由能展开式的四阶项 M^4 系 数是负的。根据 Banerjee 判断标准^[184],负的斜率指 PrAlSi 在低场下是一级的铁 磁相变。实际上,低场下的磁化率(图 5.3 (a))以及零场下的比热(图 5.6 (a)) 在 T_c 处也也表现出了一定的一级相变的突变特征,尽管随后由于自旋玻璃再入 而逐渐展宽。另外,我们没有在 T_c 附近观测到明显的温度回滞现象,说明 PrAlSi



在 17.8 K 的铁磁相变很可能是个微弱的一级铁磁相变。

插图是 log(M²) vs H/M 曲线,清楚地显示了低场下负的斜率。

Figure 5.13 Arrot plots for PrAlSi.

The inset shows Semi-log plots of M^2 vs H/M, which clearly show negative slopes at low fields.

比热在不同磁场下的测量也能计算 MCE,而且更为直接,图 5.14(a)为 PrAlSi 比热在不同场下随温度变化的测量结果(H//c)。仔细观察低场 $\mu_0 H = 0$, 0.5和1T下 C(T)的变化,可以发现如铁磁相变所期待的那样, $T_C(H)$ 在缓慢上升。 在更高的磁场下,铁磁相变峰逐渐展宽,这是由 Zeeman 劈裂造成的。通过对 C/T进行积分,可以得到不同磁场下总的热力学熵 S(T),然后磁熵变 ΔS_M 可以由如下 公式得到:

$$\Delta S_M(T,H) = \int_0^T \left(\frac{C(T,H) - C(T,0)}{T}\right) dT$$
 (5.5)

由 C(T,H)计算得到 $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ 时的- ΔS_M 和 ΔT_{ad} 曲线已经分别画在了图 5.12(c) 和 (e) 中,可以看到与磁化曲线计算的结果非常一致。

仔细地分析磁比热 $C_M(T)$ 贡献有助于理解 PrAlSi 巨大 MCE 的来源。如前文 所述, $C_M(T)$ 可以由 PrAlSi 的比热扣去 LaAlSi 的比热得到。图 5.14(b) 所示的 是 $\mu_0 H = 0$, 5和9T的 $C_M(T)$ 曲线, $C_M(T, H = 0)$ 在 30K的宽峰是晶体场能级劈 裂引起的肖特基贡献。上文比热部分曾简单的用一个基态为双重态,激发态也为 双重态,激发能隙为 60 K 的二能级晶体场结构模拟过,如图 5.14 (b) 红色虚线 所示。模拟多能级晶体场结构的比热贡献公式如下:

 $C_{CEF}(T) = \frac{R}{T^2} [\sum_i g_i e^{-\Delta_i/T} \sum_i g_i \Delta_i^2 e^{-\Delta_i/T} - (\sum_i g_i \Delta_i e^{-\Delta_i/T})^2] (\sum_i g_i e^{-\Delta_i/T})^2$ (5.6) 其中 g_i 表示第 i 能级的简并度, Δ_i 表示到第 i 能级的激发能隙。基于二能级晶体 场结构的计算结果尽管量级比较小,但是可以定性的说明测量结果。为了更准确 的模拟 CEF 结构,我们尝试了三能级拟合,最好的结果如图 5.14 (b)中红色实 线所示。红色实线对应的 CEF 能级结构为:双重简并的基态,二重简并的第一 激发态 ($\Delta_1 = 38$ K),以及五重简并的第二激发态 ($\Delta_2 = 100$ K)。尽管我们的模 拟值很接近测量结果,但真实的晶体场能级结构还是需要更精细的非弹性中子散 射实验来确定。



图 5.14 PrAISi 在不同磁场下的比热曲线以及 CEF 分析。

(a) PrAlSi 在不同磁场下的比热曲线 (H//c), 黑色实线是 LaAlSi 的零场比热。(b) $\mu_0 H$ = 0, 5和 9T 时的 $C_M(T)$ 曲线, 插图为各自对应的磁熵, 红色虚线和实线分别为二能级和三 能级 CEF 结构的模拟结果。

Figure 5.14 Specific heat of PrAlSi measured in various magnetic fields and the CEF analysis.

(a) Specific heat of PrAlSi measured in various magnetic fields with H//c, black solid line represents specific heat for LaAlSi. (b) $C_M(T)$ plots with $\mu_0 H = 0$, 5 and 9 T, the inset shows the corresponding magnetic entropy. The both red lines are estimated CEF contributions with two-level and three-level CEF scheme.

为了凸显 PrAlSi 的磁热效应,我们简单对比了其他 Pr 基磁性材料^[185-191]在

表 5.4 PrAISi 和其他 Pr 磁性材料的 MCE 在磁场梯度为 5 T 时的比较

Table 5.4 Comparison of MCE of PrAlSi to that of other Pr-based magnetic materials for a

材料	$T_C(\mathbf{K})$	$-\Delta S_M$ (J/kg K)	ΔT_{ad} (K)	文献
PrAlSi	17.8	22.6	6.0	本文
PrAlSi	17.8	16		[182]
PrNi	19	6.1	1.7	[185]
$Pr_5Ni_{1.9}Si_3$	50	8.5	2.4	[185]
PrCo ₂ B ₂	18	8.1	8.1	[186]
Pr ₂ CuSi ₃	12	7.6		[187]
PrSi	52	18.4		[188]
PrAl ₂	32.5	4.2.	6.2	[189]
Pr ₅ Si ₃	47	11.6		[190]
PrNi ₅	Para.	-2 (7T)		[191]

field change of 5 T.

和许多其他的磁制冷材料一样, PrAISi 有几个典型的利于提高 MCE 的特征, 包括微弱的一级铁磁性相变,连续的磁相变和巨大的饱和磁矩等,而这里我们要 重点强调的是晶体场效应对其 MCE 的影响。PrAISi 的整个晶体场劈裂能量尺度 很小,在 100 K 之内,而且其明显的肖特基峰非常靠近铁磁转变温度,这十分有 利于提高 MCE。因晶体场效应产生相当大的磁熵变以前在一些顺磁化合物中也 有报导,比如 KEr(MoO₄)2^[192]在 10 K 左右,- $\Delta S_M = 14 \text{ J/kg K} (\Delta H = 5T)$ 。不同于 这类顺磁体,PrAISi 的铁磁性和 CEF 态耦合在一起。传统磁性材料中磁有序附 近的磁熵变来源于磁场对磁矩排列的调节,加磁场后会减小磁熵,而 CEF 熵变 来源于磁场对 CEF 能级结构的调节,可正可负。下面举两个 CEF 对 Pr 基顺磁化 合物 MCE 产生重大影响的例子,PrNi2^[193]在 20 K 附近 - $\Delta S_M = 3.3 \text{ J/kg K}$,而 PrNi5^[191],其 CEF 关联的 - ΔS_M 是负的,如表 5.4 所示。在 PrAISi 中,CEF 效应 和磁有序协同对 MCE 产生贡献。如图 5.14 (b)所示,加磁场除了减弱铁磁相变 峰,还减小了铁磁相变附近 CEF 相关的磁比热。基于磁热应用考虑,这种磁有 序和 CEF 引起的肖特基峰在同一温度附近的材料似乎很有研究意义,有待进一 步的探索。

5.4 本章小结

我们用自助熔剂法合成了 PrAlSi 和它的非磁性背景 LaAlSi 单晶样品。单晶 X 射线衍射分析表明 PrAlSi 具有中心对称的四方 α -ThSi₂结构。直流和交流磁化 率的测量结果证实 PrAlSi 不仅在 $T_C = 17.8$ K 发生铁磁相变,而且在更低的温度 T_{M1} 和 T_{M2} 发生两次再入型自旋玻璃转变。由于晶体场的效应, Pr³⁺离子的磁矩沿 c 轴排布,表现出伊辛(Ising)类型的磁各向异性。再入型的自旋玻璃相可以被 沿着 c 轴的小磁场抑制 ($B_c = 0.4$ T)。在磁场高于 B_c 时,铁磁相恢复,体系表现 出巨大的反常霍尔电导率,接近 2000 Ω -1 cm⁻¹。正常霍尔效应的分析结果表明 PrAlSi 的载流子浓度为 10¹⁹ cm⁻³量级,具有典型的半金属特征。与此同时,我们 还发现 PrAlSi 在铁磁相变温度附近表现出巨大且各向异性的磁热效应,这和它 的晶体场劈裂能级较小,而且接近磁有序温度有关。

此外,我们还观察到 PrAlSi 的磁电阻在整个 2-300K 的测量温区内都很大且 不饱和,并且在低温下表现出量子振荡行为。SdH 振荡分析的结果显示它在 *T* = 2K 时的振荡频率为 33 T。随着温度升高到铁磁序附近,振荡强度和频率迅速变 化,直到 *T* > 25 K 时,振荡消失。相较而言,LaAlSi 磁电阻没有观察到量子振 荡的特征。这意味着 PrAlSi 中较小的费米口袋和磁有序相的发生具有密切关系。 除了在 *T_C* 附近的比热λ峰,我们还观察到 PrAlSi 的磁比热在 30 K 附近有个很 宽的肖特基峰,后者可以用激发能在 100 K 以内的晶体场劈裂能级来描述。

综上所述, PrAlSi 是一个新的磁性半金属体系,其小费米口袋的形成和局域 磁矩具有密切的相关性。PrAlSi 在时间反演对称打破后的铁磁相内是否产生外尔 点是一个值得进一步研究的有趣问题。

第6章 总结与展望

稀土基金属间化合物是研究关联量子效应的重要材料体系,表现出很多令人 着迷的奇异物态,如非常规超导、重费米子、量子相变和磁性拓扑态等。新型稀 土基量子材料的探索是发现和研究这些奇异物态的基础。本论文从新材料探索的 角度出发,经过深入的文献调研,发现稀土基化合物 CeAu₂In₄、CeCuAs₂和 PrAlSi 分别具有准一维性、低载流子浓度和潜在的铁磁外尔性质。因此,本研究对这几 个材料进行了系统的单晶样品合成和结构解析,并对它们的基本物性,如电输运、 磁性和热力学性质展开了详细的测量与讨论。具体研究结果如下:

(1)通过 In 助熔剂法合成了 CeAu₂In₄ 的针状单晶样品。粉末和单晶 X 射线衍 射分析表明 CeAu₂In₄ 具有正交结构,最近邻 Ce-Ce 原子间距沿着晶体学 b 轴, 即针状方向。极低温下的电阻率、交流磁化率和比热测量证实 CeAu₂In₄ 在 $T_N =$ 0.9 K 发生反铁磁相变且基态为克拉默二重简并态。电阻率数据没有表现出明显 的-lnT 特征,而由低温比热测量得到的电子比热系数 γ 高达 369 mJ mol⁻¹ K⁻²,且 T_N 处的比热峰型严重偏离平均场理论预言的 λ 状。另外,我们观察到 CeAu₂In₄ 的 Kadowaki-Woods 比值比基态为二重简并态的其它 Ce 基材料要小接近一个数 量级。这种奇特行为也发生在典型的准一维近藤格子化合物 YbNi₄P₂和 CeRh₆Ge₄ 中,后两者是少有的在铁磁量子临界点附近的重费米子材料。考虑 CeAu₂In₄ 沿 针向的最近邻 Ce-Ce 原子排列以及由强量子涨落效应主导的极低温热力学状态, 我们认为 CeAu₂In₄ 是一个新的准一维近藤格子备选材料,适合于研究非常规反 铁磁量子临界效应。

(2) 通过 Bi 助熔剂法和固态反应法合成了 CeCuAs₂ 的单晶样品。电阻率、 霍尔、磁化率和比热的测量显示 CeCuAs₂ 是一个具有低载流子浓度的重费米子 半金属材料,但两种方法合成的单晶样品的物性有很大的不同。一个表现出类似 金属行为,且在 *T* = 7.9 K 发生反铁磁相变;另一个具有类似半导体行为,在低 温磁化率和比热曲线上都表现出了短程磁关联特征。通过单晶 X 射线衍射解析, 我们发现金属行为样品具有符合化学计量比的四方"HfCuSi₂"结构,而类似半导 体行为的样品虽然也具有同样的结构,但有部分过量的 Cu 占据了该结构的"2c"

位置,从而形成非化学计量比的填充"HfCuSi2"结构。该材料表现出的由 Cu 微弱过量引起的物性变化行为非常少见,其敏感的基态物性是否和低载流子浓度有密切的关系值得做更深层次的研究。

(3) 通过 AI 助熔剂法合成了 PrAISi 的单晶样品。X 射线单晶解析结果表明 PrAISi 中的 AI 和 Si 原子无序的占据在同一晶体学位置"8e"上,从而形成中心 对称的四方 α -ThSi₂结构。电阻、磁化率和比热的测量结果显示 PrAISi 在 *T*=17.8 K 发生铁磁相变,而且在更低温度下还发生了两次再入型的自旋玻璃相变。比热 数据的分析表明 PrAISi 具有 non-Kramers 二重简并的基态,并且 Pr³⁺ (*J*=4) 的 晶体场劈裂能级很小,在 100 K 之内。基于这个材料的复杂磁性相以及与磁有序 相变温度接近的晶体场劈裂,我们注意到它的磁热效应非常显著,最高磁熵变达 到 22.6 J/kg K ($\mu_0 \Delta H = 5$ T, c 轴方向)。另外,我们还发现 PrAISi 表现出巨大的 反常霍尔电导率,高达 2000 Ω^{-1} cm⁻¹。该材料的磁电阻还表现出了量子振荡的特 征,SdH 量子振荡的分析结果显示 PrAISi 的振荡频率由 *T* = 2 K 时的 33 T 降到 *T*=25 K 时的 18 T。在铁磁序温度附近下降尤为显著,说明它的振荡特征与磁性 相变密切关联。

虽然我们已经对上述三个典型的量子材料体系做了详细的测量与讨论,但依 然还有很多重要的问题有待去挖掘。CeAu2In4的准一维属性如何影响物性还需要 更多的实验来证实,而该材料在压力下的量子临界现象将会非常有趣。CeCuAs2 是一个低载流子浓度重费米子半金属,该材料中的些许结构不同导致的电阻行为 大相径庭可能和杂化赝能隙有关。另外,这个材料的磁性特征也十分异常,是否 和近藤效应的欠屏蔽有关系需要更多的实验来证实。关于 PrAlSi 中的振荡频率 随温度变化的本质原因,目前我们还没有很好的解释。而 PrAlSi 是否具有拓扑 态更是一个开放的问题,值得做进一步的探讨。

参考文献

- S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A.
 I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J.
 Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen. LiV₂O₄:
 A heavy fermion transition metal oxide. *Phys. Rev. Lett.* 78, 3729, (1997).
- [2] K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott. 4f-Virtual-Bound-State formation in CeAl₃ at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.* 35, 1779-1782, (1975).
- [3] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer.
 Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* 43, 1892-1896, (1979).
- [4] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 32, No. 1, July, (1964).
- [5] P. Coleman. Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials (Wiley, 2007).
- [6] M. P. Sarachik, E. Corenzwit and L. D. Longinotti. Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re Alloys Containing 1% Fe. *Phys. Rev.* 135, A1041-A1045, (1964).
- [7] S. Doniach. Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B & C* 91, 231-234, (1977).
- [8] Y. Ōnuki. Physics of Heavy Fermions. Singapore: World Scientific. (2018).
- [9] P. G. De Gennes. Polarisation de charge (ou de spin) au voisinage d'une impureté dans un alliage. J. Phys. Radium 23, 630-636, (1962).
- [10] E. Pavarini, E. Koch, and P. Coleman (eds.). Many-body physics: From Kondo to Hubbard modeling and simulation. Vol. 5 (Forschungszentrum Jülich, 2015).
- [11] N. F. Mott. Rare-earth compounds with mixed valencies. *Philos. Mag.* **30**, 403-416, (2006).
- [12] G. R. Stewart. Non-Fermi-liquid behavior in *d* and *f* electron metals, *Rev. Mod. Phys.* 78, 743 (2006).
- [13] T. Senthil, M. Vojta and S. Sachdev. Weak magnetism and non-Fermi liquids near heavy-

fermion critical points. Phys. Rev. B 69, (2004).

- [14] C. Pfleiderer. Superconducting phases off-electron compounds. *Rev. Mod. Phys.* 81, 1551-1624, (2009).
- [15] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature* **394**, 39-43, (1998).
- [16] L. D. Landau. The theory of a Fermi liquid. Sov. Phys. JETP 3, 920, (1957).
- [17] K. Yamada. Electron correlation in metals. Cambridge University Press. (2010).
- [18] N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov. Concentrated Kondo systems. *Adv. Phys.* 33, 373-467, (2006).
- [19] K. Kadowaki and S. B. Woods. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds. *Solid State Commun.* 58, 507, (1986).
- [20] N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura. Universality in heavy fermion systems with general degeneracy. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057201, (2005).
- [21] B. C. Webb, A. J. Sievers and T. Mihalisin. Observation of an energy- and temperaturedependent carrier mass for mixed-valence CePd₃. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1951-1954, (1986).
- [22] T. Terashima, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake. Resistivity, Hall effect, and Shubnikov–de Haas oscillations in CeNiSn. *Phys. Rev. B* **66**, (2002).
- [23] N. Tsujii, K. Yoshimura and K. Kosuge. Deviation from the Kadowaki–Woods relation in Yb-based intermediate-valence systems. J. Phys.: Condens. Matter 15,1993–2003, (2003).
- [24] A. J. Schofield. Quantum criticality and novel phases: Summary and outlook. *physica status solidi* (*b*) **247**, 563-569, (2010).
- [25] D. M. Broun. What lies beneath the dome?. *Nat. Phys.* 4, 170-172 (2008).
- [26] H. Lohneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schroder, M. Sieck and T. Trappmann. Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3262-3265, (1994).
- P. Gegenwart, T. Westerkamp, C. Krellner, Y. Tokiwa, S. Paschen, C. Geibel, F. Steglich, E.
 Abrahams and Q. Si. Multiple energy scales at a quantum critical point. *Science* 315, 969-971, (2007).
- [28] T. Park, F. Ronning, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, R. Movshovich, J. L. Sarrao and J. D.

Thompson. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor CeRhIn₅. *Nature* **440**, 65-68, (2006).

- [29] O. Stockert, E. Faulhaber, G. Zwicknagl, N. Stusser, H. S. Jeevan, M. Deppe, R. Borth, R. Kuchler, M. Loewenhaupt, C. Geibel and F. Steglich. Nature of the A phase in CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 136401, (2004).
- [30] O. Stockert, J. Arndt, A. Schneidewind, H. Schneider, H. S. Jeevan, C. Geibel, F. Steglich and M. Loewenhaupt. Magnetism and superconductivity in the heavy-fermion compound CeCu₂Si₂ studied by neutron scattering. *Physica B: Condensed Matter* **403**, 973-976, (2008).
- [31] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent and J. Lleweilun Smith. Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals. Nature, 413, 804-808 (2001).
- [32] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si and R. Ramazashvili. How do Fermi liquids get heavy and die?.*J. Phys.: Condens. Matter*, 13, R723, (2001).
- P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel, K. Neumaier, T. Tayama, K. Tenya, O. Trovarelli and F. Steglich. Magnetic-field induced quantum critical point in YbRh₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* 89, 056402, (2002).
- [34] J. Goldstein. Simultaneous remote sensing and in situ observations of plasmaspheric drainage plumes. *J. Geophys. Res.* **109**, (2004).
- [35] S. Paschen and Q. Si. Quantum phases driven by strong correlations. *Nature Reviews Physics* **3**, 9-26, (2020).
- [36] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H.v. Löhneysen, E. Bucher, R.
 Ramazashvili and P. Coleman. Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals.
 Nature 407, 351–355, (2000).
- [37] Q. Si. Global magnetic phase diagram and local quantum criticality in heavy fermion metals. *Physica B: Condensed Matter* **378-380**, 23-27, (2006).
- [38] P. Coleman and A. H. Nevidomskyy. Frustration and the Kondo Effect in Heavy Fermion Materials. J. Low Temp. Phys. 161, 182-202, (2010).
- [39] Q. Si. Quantum criticality and global phase diagram of magnetic heavy fermions. *physica status solidi* (*b*) **247**, 476-484, (2010).
- [40] C. Nisoli, R. Moessner and P. Schiffer. Colloquium: Artificial spin ice: Designing and

imaging magnetic frustration. Rev. Mod. Phys. 85, 1473-1490, (2013).

- [41] H. Zhao, J. Zhang, M. Lyu, S. Bachus, Y. Tokiwa, P. Gegenwart, S. Zhang, J. Cheng, Y.-f.
 Yang, G. Chen, Y. Isikawa, Q. Si, F. Steglich and P. Sun. Quantum-critical phase from frustrated magnetism in a strongly correlated metal. *Nat. Phys.* 15, 1261-1266, (2019).
- [42] J. Custers, K. A. Lorenzer, M. Muller, A. Prokofiev, A. Sidorenko, H. Winkler, A. M. Strydom, Y. Shimura, T. Sakakibara, R. Yu, Q. Si and S. Paschen. Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound Ce₃Pd₂₀Si₆. *Nat. Mater.* **11**, 189-194, (2012).
- [43] H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, T. Kato, H. Kontani, T. Terashima and Y. Matsuda. Tuning the dimensionality of the heavy fermion compound CeIn₃. *Science* 327, 980-983, (2010).
- [44] T. Ishii, R. Toda, Y. Hanaoka, Y. Tokiwa, M. Shimozawa, Y. Kasahara, R. Endo, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, T. Shibauchi and Y. Matsuda. Tuning the Magnetic Quantum Criticality of Artificial Kondo Superlattices CeRhIn₅/YbRhIn₅. *Phys. Rev. Lett.* 116, 206401, (2016).
- [45] A. Menth, E. Buehler and T. H. Geballe. Magnetic and Semiconducting Properties of SmB₆.
 Phys. Rev. Lett. 22, 295-297, (1969).
- [46] T. Kasuya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai. Valence Fluctuating State in SmB₆. *Le Journal de Physique Colloques* 40, C5-308-C305-313, (1979).
- [47] J. W. Allen, B. Batlogg and P. Wachter. Large low-temperature Hall effect and resistivity in mixed-valent SmB₆. *Phys. Rev. B* 20, 4807-4813, (1979).
- [48] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk and J. M. Lawrence. Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃. *Phys Rev B Condens Matter* 42, 6842-6845, (1990).
- [49] M. Kasaya, K. Katoh, and K. Takegahara. Semiconducting properties of the isomorphous compounds, Ce₃Au₃Sb₄ and Ce₃Pt₃Sb₄. *Solid state communications* 78, 797-800, (1991).
- [50] K. Katoh, and M. Kasaya. Localized f-electron antiferromagnetism, heavy fermion behavior and mixed valence in Ce₃Au₃Sb₄, Ce₃Pt₃Sb₄ and related compounds. *Physica B: Condensed Matter* 186, 428-430, (1993).
- [51] M. Kasaya. On the origin of an energy gap in semiconducting mixed-valent rare-earth compounds. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3841-3844, (1992).
- [52] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple and R. P. Guertin. UFe₄P₁₂ and

CeFe₄P₁₂: Nonmetallic isotypes of superconducting LaFe₄P₁₂. *J. Appl. Phys.* **57**, 3073-3075, (1985).

- [53] G. B. Martins, M. A. Pires, G. E. Barberis, C. Rettori and M. S. Torikachvili. Electron spin resonance of Nd³⁺ and Yb³⁺ in CdFe₄P₁₂. *Phys Rev B Condens Matter* **50**, 14822-14826, (1994).
- [54] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai and D. Jaccard. Formation of an anisotropic energy gap in the valence-fluctuating system of CeNiSn. *Phys. Rev. B* 41, 9607-9610, (1990).
- [55] S. K. Malik and D. T. Adroja. Evidence of pseudogap formation in a new valence-fluctuating compound: CeRhSb. *Phys Rev B Condens Matter* **43**, 6277-6279, (1991).
- [56] S. Yoshii, M. Kasaya, H. Takahashi and N. Mori. Effect of pressure on the size of energy gap in semiconducting mixed-valent rare-earth compounds. *Physica B: Condensed Matter* 223, 421-425, (1996).
- [57] M.Kasaya, F.Iga, K. Negishi, S. Nakai and T.Kasuya. A new and typical valence fluctuating system, YbB₁₂. J. Magn. Magn. Mater. **31**, 437-438, (1983).
- [58] F. Iga, Y. Takakuwa, T. Takahashi, M. Kasaya, T. Kasuya and T. Sagawa. XPS study of rare earth dodecaborides: TmB₁₂, YbB₁₂ and LuB₁₂. *Solid state communications* 50, 903-905, (1984).
- [59] T. Takabatake, S. Miyata, H. Fujii, Y. Aoki, T. Suzuki, T. Fujita, J. Sakurai and T. Hiraoka. Heavy-Fermion and Semiconducting Properties of the Ternary Uranium Compounds U₃T₃Sn₄ and U₃T₃Sb₄ (T=Ni, Cu, Pd, Pt and Au). J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4412-4418, (1990).
- [60] P. C. Canfield, A. Lacerda, J. D. Thompson, G. Sparn, W. P. Beyermann, M. F. hundley and
 Z. Fisk. Doping and pressure study of U₃Sb₄Pt₃. *J. Alloys Compd.* 181, 77-81, (1992).
- [61] N. Bykovetz, W. N. Herman, T. Yuen, C. S. Jee, C. L. Lin and J. E. Crow. Unusual magnetic and lattice transformation in UNiSn, a possible half-metallic ferromagnetic system. *J. Appl. Phys.* 63, 4127-4129, (1988).
- [62] T. Yuen, C. L. Lin, P. Schlottmanna, N. Bykovetzb, P. Pernambuco-Wise and J. E. Crow. Anomalous thermodynamic, transport and Mössbauer properties of UNiSn: A half-metallic system. *Physica B: Condensed Matter* 171, 362-366, (1991).
- [63] M. S. Torikachvili, C. Rosse, M. W. McElfresh, M. B. Maple, R. P. Guertin and G. P.

Meisner. Low temperature specific heat and magnetoresistance of the ferromagnetic semiconductor UFe₄P₁₂. *J. Magn. Magn. Mater.* **54**, 365-366, (1986).

- [64] M. S. Torikachvili, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, R. P. Guertin, M. W. McElfresh, C. Rossel,
 M. B. Maple and G. P. Meisner. Low-temperature properties of rare-earth and actinide iron phosphide compounds *M*Fe₄P₁₂ (*M* = La, Pr, Nd, and Th). *Phys Rev B Condens Matter* 36, 8660-8664, (1987).
- [65] R. P. Guertin, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, M. B. Maple, S. H. Bloom,
 Y. S. Yao, M. V. Kuric and G. P. Meisner. Pressure-dependent magnetism and electrical resistivity of UFe₄P₁₂. *Phys. Rev. B* 36, 8665-8668, (1987).
- [66] H. Nakotte, N. R. Dilley, M. S. Torikachvili, H. N. Bordallo, M. B. Maple, S. Chang, A. Christianson, A. J. Schultz, C. F. Majkrzak and G. Shirane. Structural and magnetic properties of the Kondo insulator UFe₄P₁₂. *Physica B: Condensed Matter* 259, 280-282, (1999).
- [67] T. J. Hammond, G. A. Gehring, M. B. Suvasini and W. M. Temmerman. Electronic structures of CeNiSn, CePdSn, and CePtSn. *Phys Rev B Condens Matter* 51, 2994-3002, (1995).
- [68] R. C. Albers, A. M. Boring, G. H. Daalderop and F. M. Mueller. Electronic properties of the half-metallic ferromagnetic NiUSn. *Phys Rev B Condens Matter* 36, 3661-3664, (1987).
- [69] K. Takegahara, H. Harima, Y. Kaneta and A. Yanase. Electronic band structures of Ce₃Pt₃Sb₄ and Ce₃Pt₃Bi₄. J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2103-2111, (1993).
- [70] A. Yanase and H. HarimaBand calculations on YbB₁₂, SmB₆ and CeNiSn. Progress of Theoretical Physics Supplement, 108, 19-25, (1992).
- [71] B. R. Coles. Speculations Concerning SmB₆. *Physica B: Condensed Matter*, 230, 718-720, (1997).
- [72] T. Kasuya. Gap state in YbB₁₂ and SmB₆: real Kondo insulators. EPL (Europhysics Letters)
 26, 277, (1994).
- [73] T. Kasuya. Excitation spectra in Kondo insulators. *Physica B: Condensed Matter* 223, 402-408, (1996).
- [74] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski and P. Coleman. Topological Kondo insulators. *Phys. Rev. Lett.* 104, 106408, (2010).

- [75] M. Dzero, K. Sun, P. Coleman and V. Galitski. Theory of topological Kondo insulators. *Phys. Rev. B* 85, (2012).
- [76] A. Barla, J. Derr, J. P. Sanchez, B. Salce, G. Lapertot, B. P. Doyle, R. Ruffer, R. Lengsdorf,
 M. M. Abd-Elmeguid and J. Flouquet. High-pressure ground state of SmB₆: electronic conduction and long range magnetic order. *Phys. Rev. Lett.* 94, 166401, (2005).
- [77] P. S. Riseborough. Theory of the dynamic magnetic response of Ce₃Bi₄Pt₃: A heavy-fermion semiconductor. *Phys Rev B Condens Matter* **45**, 13984-13995, (1992).
- [78] M. F. Hundley, J. D. Thompson, P. C. Canfield, and Z. Fisk. Electronic transport in Ce₃Bi₄Pt₃: evidence for a temperature-dependent hybridization gap. *Physica B: Condensed Matter* 199, 443-444, (1994).
- [79] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson and Z. Fisk. Substitutional effects on the electronic transport of the Kondo semiconductor Ce₃Bi₄Pt₃. *Phys Rev B Condens Matter* 50, 18142-18146, (1994).
- [80] M. Jaime, R. Movshovich, G. R. Stewart, W. P. Beyermann, M. Gomez Berisso and P. C. Canfeld. Specific heat of Ce₃Bi₄Pt₃ at 60 T. *Physica B: Condensed Matter* 294, 240-244, (2001).
- [81] T. Takabatake, Y. Nakazawa and M. Ishikawa. Gap formation in a valence fluctuation system of CeNiSn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 547, (1987).
- [82] G. Nakamoto, T. Takabatake, Y. Bando, H. Fujii, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, A. Minami,
 I. Oguro, L. T. Tai and A. A. Menovsky. Effect of impurity phases on the anisotropic transport properties of CeNiSn. *Physica B: Condensed Matter* 206, 840-843, (1995).
- [83] J. Cano, B. Bradlyn, Z. Wang, L. Elcoro, M. G. Vergniory, C. Felser, M. I. Aroyo and B. A. Bernevig. Building blocks of topological quantum chemistry: Elementary band representations. *Phys. Rev. B* 97, (2018).
- [84] B. Bradlyn, L. Elcoro, J. Cano, M. G. Vergniory, Z. Wang, C. Felser, M. I. Aroyo and B. A.
 Bernevig. Topological quantum chemistry. *Nature* 547, 298-305, (2017).
- [85] P.-Y. Chang and P. Coleman. Parity-violating hybridization in heavy Weyl semimetals. *Phys. Rev. B* 97, (2018).
- [86] Y. Xu, C. Yue, H. Weng and X. Dai. Heavy Weyl Fermion State in CeRu₄Sn₆. *Phys. Rev. X* 7, (2017).

- [87] P.-Y. Chang, O. Erten and P. Coleman. Möbius Kondo insulators. *Nat. Phys.* 13, 794-798, (2017).
- [88] S. Dzsaber, L. Prochaska, A. Sidorenko, G. Eguchi, R. Svagera, M. Waas, A. Prokofiev, Q. Si and S. Paschen. Kondo Insulator to Semimetal Transformation Tuned by Spin-Orbit Coupling. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 246601, (2017).
- [89] H. H. Lai, S. E. Grefe, S. Paschen and Q. Si. Weyl-Kondo semimetal in heavy-fermion systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115, 93-97, (2018).
- C. Y. Guo, F. Wu, Z. Z. Wu, M. Smidman, C. Cao, A. Bostwick, C. Jozwiak, E. Rotenberg,
 Y. Liu, F. Steglich and H. Q. Yuan. Evidence for Weyl fermions in a canonical heavyfermion semimetal YbPtBi. *Nat. Commun.* 9, 4622, (2018).
- [91] R. Yu, W. Zhang, H. J. Zhang, S. C. Zhang, X. Dai, Z. Fang. Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators. *Science* 329, 61-64 (2010).
- [92] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani and S. Nakatsuji. Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet. *Nat. Phys.* 13, 1085-1090, (2017).
- [93] A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami and S. Nakatsuji. Giant anomalous Nernst effect and quantum-critical scaling in a ferromagnetic semimetal. *Nat. Phys.* 14, 1119-1124, (2018).
- [94] E. Liu, Y. Sun, N. Kumar, L. Muchler, A. Sun, L. Jiao, S. Y. Yang, D. Liu, A. Liang, Q. Xu,
 J. Kroder, V. Suss, H. Borrmann, C. Shekhar, Z. Wang, C. Xi, W. Wang, W. Schnelle, S.
 Wirth, Y. Chen, S. T. B. Goennenwein and C. Felser. Giant anomalous Hall effect in a ferromagnetic Kagome-lattice semimetal. *Nat. Phys.* 14, 1125-1131, (2018).
- [95] Y. Deng, Y. Yu, M. Z. Shi, Z. Guo, Z. Xu, J. Wang and Y. Zhang. Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi₂Te₄. *Science* **367**, 895-900, (2020).
- [96] W. Ning and Z. Mao. Recent advancements in the study of intrinsic magnetic topological insulators and magnetic Weyl semimetals. *APL Materials* **8**, (2020).
- [97] D. J. Kim, S. Thomas, T. Grant, J. Botimer, Z. Fisk and J. Xia. Surface hall effect and nonlocal transport in SmB₆: evidence for surface conduction. *Sci Rep* **3**, 3150, (2013).
- [98] N. Xu, P. K. Biswas, J. H. Dil, R. S. Dhaka, G. Landolt, S. Muff, C. E. Matt, X. Shi, N. C.
- 104

Plumb, M. Radovic, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Amato, S. V. Borisenko, R. Yu, H. M.
Weng, Z. Fang, X. Dai, J. Mesot, H. Ding and M. Shi. Direct observation of the spin texture in SmB₆ as evidence of the topological Kondo insulator. *Nat. Commun.* 5, 4566, (2014).

- [99] G. Li, Z. Xiang, F. Yu, T. Asaba, B. Lawson, P. Cai, C. Tinsman, A. Berkley, S. Wolgast, Y. S. Eo, Dae-Jeong Kim, C. Kurdak, J. W. Allen, K. Sun, X. H. Chen, Y. Y. Wang, Z. Fisk and L. Li. Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo insulator SmB₆. *Science* 346, 1208-1212, (2014).
- [100] W. K. Park, L. Sun, A. Noddings, D. J. Kim, Z. Fisk and L. H. Greene. Topological surface states interacting with bulk excitations in the Kondo insulator SmB₆ revealed via planar tunneling spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 6599-6604, (2016).
- [101] N. Xu, C. E. Matt, E. Pomjakushina, X. Shi, R. S. Dhaka, N. C. Plumb, M. Radović, P. K. Biswas, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, J. H. Dil, K. Conder, J. Mesot, H. Ding and M. Shi. Exotic Kondo crossover in a wide temperature region in the topological Kondo insulator SmB₆ revealed by high-resolution ARPES. *Phys. Rev. B* **90**, (2014).
- [102] H. Pirie, Y. Liu, A. Soumyanarayanan, P. Chen, Y. He, M. M. Yee, P. F. S. Rosa, J. D. Thompson, D.-J. Kim, Z. Fisk, X. Wang, J. Paglione, D. K. Morr, M. H. Hamidian and J. E. Hoffman. Imaging emergent heavy Dirac fermions of a topological Kondo insulator. *Nat. Phys.* 16, 52-56, (2019).
- Y. Sato, Z. Xiang, Y. Kasahara, T. Taniguchi, S. Kasahara, L. Chen, T. Asaba, C. Tinsman,
 H. Murayama, O. Tanaka, Y. Mizukami, T. Shibauchi, F. Iga, J. Singleton, L. Li and Y.
 Matsuda. Unconventional thermal metallic state of charge-neutral fermions in an insulator.
 Nat. Phys. 15, 954-959, (2019).
- B. Q. Lv, H. M. Weng, B. B. Fu, X. P. Wang, H. Miao, J. Ma, P. Richard, X. C. Huang, L. X. Zhao, G. F. Chen, Z. Fang, X. Dai, T. Qian and H. Ding. Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs. *Phys. Rev. X* 5, (2015).
- [105] I. I. Das and E. V. Sampathkumaran. Electrical-resistance anomalies in a Ce-Ru-Sn phase. *Phys Rev B Condens Matter* 46, 4250-4252, (1992).
- [106] J. Zhang, S. Zhang, Z. Chen, M. Lv, H. Zhao, Y.-f. Yang, G. Chen and P. Sun. Pressure effect in the Kondo semimetal CeRu₄Sn₆ with nontrivial topology. *Chinese Physics B* 27, (2018).

- [107] Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain and Y. L. Chen. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na₃Bi. *Science* **343**, 864-867, (2014).
- [108] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S. K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain and Y. L. Chen. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd₃As₂. *Nat. Mater.* 13, 677-681, (2014).
- [109] D. F. Liu, J. Liang, E. K. Liu, Q. N. Xu, Y. W. Li, C. Chen, D. Pei, W. J. Shi, S. K. Mo, P. Dudin, T. Kim, C. Cacho, G. Li, Y. Sun, L. X. Yang, Z. K. Liu, S. S. P. Parkin, C. Felser and Y. L. Chen. Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagomé crystal. *Science* 365, 1282-1285, (2019).
- [110] K. Kuroda, T. Tomita, M. T. Suzuki, C. Bareille, A. A. Nugroho, P. Goswami, M. Ochi, M. Ikhlas, M. Nakayama, S. Akebi, R. Noguchi, R. Ishii, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, A. Varykhalov, T. Muro, T. Koretsune, R. Arita, S. Shin, T. Kondo and S. Nakatsuji. Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal. *Nat. Mater.* 16, 1090-1095, (2017).
- [111] A. K. Nayak, J. E. Fischer, Y. Sun, B. Yan, J. Karel, A. C. Komarek, C. Shekhar, N. Kumar, W. Schnelle, J. Kübler, C. Felser and S. S. P. Parkin. Large anomalous Hall effect driven by a nonvanishing Berry curvature in the noncolinear antiferromagnet Mn₃Ge. *Sci. Adv.* 2, e1501870, (2016).
- [112] S. N. Guin, K. Manna, J. Noky, S. J. Watzman, C. Fu, N. Kumar, W. Schnelle, C. Shekhar, Y. Sun, J. Gooth and C. Felser. Anomalous Nernst effect beyond the magnetization scaling relation in the ferromagnetic Heusler compound Co₂MnGa. *NPG Asia Materials* **11**, (2019).
- [113] S. Borisenko, D. Evtushinsky, Q. Gibson, A. Yaresko, K. Koepernik, T. Kim, M. Ali, J. van den Brink, M. Hoesch, A. Fedorov, E. Haubold, Y. Kushnirenko, I. Soldatov, R. Schafer and R. J. Cava. Time-reversal symmetry breaking type-II Weyl state in YbMnBi₂. *Nat. Commun.* 10, 3424, (2019).
- [114] M. Hirschberger, S. Kushwaha, Z. Wang, Q. Gibson, S. Liang, C. A. Belvin, B. A. Bernevig,
 R. J. Cava and N. P. Ong. The chiral anomaly and thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler GdPtBi. *Nat. Mater.* 15, 1161-1165, (2016).

- [115] T. Suzuki, R. Chisnell, A. Devarakonda, Y. T. Liu, W. Feng, D. Xiao, J. W. Lynn and J. G. Checkelsky. Large anomalous Hall effect in a half-Heusler antiferromagnet. *Nat. Phys.* 12, 1119-1123, (2016).
- [116] S. Nakatsuji, N. Kiyohara and T. Higo. Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature. *Nature* **527**, 212-215, (2015).
- [117] Z. Wang, Y. Sun, X.-Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai and Z. Fang. Dirac semimetal and topological phase transitions in A₃Bi (A=Na, K, Rb). *Phys. Rev. B* 85, (2012).
- [118] C. Shekhar, N. Kumar, V. Grinenko, S. Singh, R. Sarkar, H. Luetkens, S. C. Wu, Y. Zhang,
 A. C. Komarek, E. Kampert, Y. Skourski, J. Wosnitza, W. Schnelle, A. McCollam, U.
 Zeitler, J. Kubler, B. Yan, H. H. Klauss, S. S. P. Parkin and C. Felser. Anomalous Hall effect
 in Weyl semimetal half-Heusler compounds *R*PtBi (*R* = Gd and Nd). *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115, 9140-9144, (2018).
- [119] M. G. Kanatzidis, R. Pottgen and W. Jeitschko. The metal flux: a preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 6996-7023, (2005).
- [120] M. Shimozawa, S. K. Goh, T. Shibauchi and Y. Matsuda. From Kondo lattices to Kondo superlattices. *Rep. Prog. Phys.* 79, 074503, (2016).
- [121] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y.Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. P'epin, and P. Coleman. The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. *Nature* 424, 524, (2003).
- [122] K. Izawa, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai and Y. Onuki. Angular position of nodes in the superconducting gap of quasi-2D heavy-fermion superconductor CeCoIn₅. *Phys. Rev. Lett.* 87, 057002, (2001).
- [123] A. Steppke, R. Kuchler, S. Lausberg, E. Lengyel, L. Steinke, R. Borth, T. Luhmann, C. Krellner, M. Nicklas, C. Geibel, F. Steglich and M. Brando. Ferromagnetic Quantum Critical Point in the Heavy-Fermion Metal YbNi₄(P_{1-x}As_x)₂. *Science* **339**, 933, (2013).
- [124] L. Wang, Z. Fu, J. Sun, M. Liu, W. Yi, C. Yi, Y. Luo, Y. Dai, G. Liu, Y. Matsushita, K. Yamaura, L. Lu, J.-G. Cheng, Y.-f. Yang, Y. Shi and J. Luo. Heavy fermion behavior in the quasi-one-dimensional Kondo lattice CeCo₂Ga₈. *npj Quantum Materials* 2, (2017).
- [125] B. Shen, Y. Zhang, Y. Komijani, M. Nicklas, R. Borth, A. Wang, Y. Chen, Z. Nie, R. Li, X.

Lu, H. Lee, M. Smidman, F. Steglich, P. Coleman and H. Yuan. Strange-metal behaviour in a pure ferromagnetic Kondo lattice. *Nature* **579**, 51-55, (2020).

- [126] J. R. Salvador, K. Hoang, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, REAu₂In₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd) Polyindides from Liquid Indium. *Inorg. Chem.* 46, 6933, (2007).
- [127] C. P. Sebastian, J. Salvador, J. B. Martin and M. G. Kanatzidis. New intermetallics YbAu₂In₄ and Yb₂Au₃In₅. *Inorg. Chem.* **49**, 10468-10474, (2010).
- [128] D. A. Joshi, P. Manfrinetti, S. K. Dhar and A. Thamizhavel. Magnetic anisotropy in single crystalline CeAu₂In₄. *Journal of Physics: Conference Series* 200, (2010).
- [129] H. Pfau, R. Daou, S. Friedemann, S. Karbassi, S. Ghannadzadeh, R. Kuchler, S. Hamann, A. Steppke, D. Sun, M. Konig, A. P. Mackenzie, K. Kliemt, C. Krellner and M. Brando. Cascade of Magnetic-Field-Induced Lifshitz Transitions in the Ferromagnetic Kondo Lattice Material YbNi₄P₂. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 126402, (2017).
- [130] K. H. J. Buschow, H. W. de Wijn and A. M. van Diepen. Magnetic Susceptibilities of Rare–
 Earth-Indium Compounds: RIn₃. *The Journal of Chemical Physics* 50, 137-141, (1969).
- [131] H. Zhao, J. Zhang, S. Hu, Y. Isikawa, J. Luo, F. Steglich and P. Sun. Temperature-field phase diagram of geometrically frustrated CePdAl. *Phys. Rev. B* 94, (2016).
- [132] G. Busch and O. Vogt. Magnetic anisotropy of CeSb single crystals. *Phys. Letters A* 25, 449, (1967).
- [133] H. Bartholin, D. Florence, Wang Tcheng-SI and O. Vogt, Magnetic properties of CeBi. *phys. stat. sol.* (a) 24, 631 (1974).
- [134] H. Heer A. Furrert, W. Halgt and O. Vogt. Neutron spectroscopy in the cerium monopnictides. J. Phys. C: Solid State Phys. 12 5207, (1979).
- [135] V. Fritsch, C.-L. Huang, N. Bagrets, K. Grube, S. Schumann and H. v. Löhneysen.
 Magnetization and specific heat of CePd_{1-x}Ni_xAl. *physica status solidi (b)* 250, 506-510, (2013).
- [136] H.-U.Desgranges and K. D.Schotte. Specific heat of the Kondo model. *Physics Letters A*, 91, 240-242, (1982).
- [137] H. Yashima, H. Mori and T. Satoh and K. Kohn. Ferromagnetic dense Kondo behavior of Ce-Si system. *Solid State Communications* 43, 193, (1982).
- [138] Z. Huesges, K. Kliemt, C. Krellner, R. Sarkar, H. H. Klauß, C. Geibel, M. Rotter, P. Novák,
- 108

J. Kuneš and O. Stockert. Analysis of the crystal electric field parameters of YbNi₄P₂. *New Journal of Physics* **20**, (2018).

- [139] J. W. Shu, D. T. Adroja, A. D. Hillier, Y. J. Zhang, Y. X. Chen, B. Shen, F. Orlandi, H. C. Walker, Y. Liu, C. Cao, F. Steglich, H. Q. Yuan, M. Smidman. Magnetic order and crystalline electric field excitations of the quantum critical heavy-fermion ferromagnet CeRh₆Ge₄. arXiv:2102.12788.
- [140] K. H. Kim, N. Harrison, M. Jaime, G. S. Boebinger and J. A. Mydosh. Magnetic-field-induced quantum critical point and competing order parameters in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* 91, 256401, (2003).
- [141] T. Misawa, Y. Yamaji and M. Imada. Spin Fluctuation Theory for Quantum Tricritical Point Arising in Proximity to First-Order Phase Transitions: Applications to Heavy-Fermion Systems, YbRh₂Si₂, CeRu₂Si₂, and β-YbAlB₄. J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009).
- [142] S. Florens. Singular dynamics and pseudogap formation in the underscreened Kondo impurity and Kondo lattice models. *Phys. Rev. B* 70, (2004).
- [143] K. Sengupta, E. V. Sampathkumaran, T. Nakano, M. Hedo, M. Abliz, N. Fujiwara, Y. Uwatoko, S. Rayaprol, K. Shigetoh, T. Takabatake, T. Doert and J. P. F. Jemetio. Magnetic, electrical resistivity, heat-capacity, and thermopower anomalies in CeCuAs₂. *Phys. Rev. B* 70, (2004).
- [144] S. Araki, N. Metoki, A. Galatanu, E. Yamamoto, A. Thamizhavel and Y. Ōnuki. Crystal structure, magnetic ordering, and magnetic excitation in the 4*f*-localized ferromagnet CeAgSb₂. *Phys. Rev. B* 68, (2003).
- [145] E. V. Sampathkumaran, K. Sengupta, S. Rayaprol, K. K. Iyer, T. Doert and J. P. Jemetio. Enhanced electrical resistivity before Neel order in the metals RCuAs₂ (R = Sm, Gd, Tb, and Dy). *Phys. Rev. Lett.* **91**, 036603, (2003).
- [146] M. Szlawska and D. Kaczorowski. Intriguing magnetic and electrical transport behavior in novel CeTAs₂ (T = Cu, Ag, Au) compounds. J. Alloys Compd. 451, 464-466, (2008).
- [147] D. Rutzinger, C. Bartsch, M. Doerr, H. Rosner, V. Neu, T. Doert and M. Ruck. Lattice distortions in layered type arsenides LnTAs₂ (Ln = La–Nd, Sm, Gd, Tb; T =Ag, Au): Crystal structures, electronic and magnetic properties. J. Solid State Chem. 183, 510-520, (2010).
- [148] E. V. Sampathkumaran, T. Ekino, R. A. Ribeiro, K. Sengupta, T. Nakano, M. Hedo, N.

Fujiwara, M. Abliz, Y. Uwatoko, S. Rayaprol, T. Doert and J. P. F. Jemetio. Electrical resistivity and tunneling anomalies in CeCuAs₂. *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 108-110, (2005).

- [149] N. P. Armitage, E. J. Mele and A. Vishwanath. Weyl and Dirac semimetals in threedimensional solids. *Rev. Mod. Phys.* 90, (2018).
- [150] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, B. A. Bernevig and X. Dai. Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Phys. Rev. X* 5, (2015).
- [151] J. Y. Liu, J. Hu, Q. Zhang, D. Graf, H. B. Cao, S. M. A. Radmanesh, D. J. Adams, Y. L. Zhu, G. F. Cheng, X. Liu, W. A. Phelan, J. Wei, M. Jaime, F. Balakirev, D. A. Tennant, J. F. DiTusa, I. Chiorescu, L. Spinu and Z. Q. Mao. A magnetic topological semimetal Sr_{1-y}Mn₁.
 _zSb₂ (y, z < 0.1). *Nat. Mater.* 16, 905-910, (2017).
- [152] A. A. Burkov. Chiral anomaly and transport in Weyl metals. *J Phys Condens Matter* 27, 113201, (2015).
- [153] L. Šmejkal, T. Jungwirth and J. Sinova. Route towards Dirac and Weyl antiferromagnetic spintronics. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters* **11**, (2017).
- [154] J. Fujioka, R. Yamada, M. Kawamura, S. Sakai, M. Hirayama, R. Arita, T. Okawa, D. Hashizume, M. Hoshino and Y. Tokura. Strong-correlation induced high-mobility electrons in Dirac semimetal of perovskite oxide. *Nat. Commun.* 10, 362, (2019).
- [155] H. Hodovanets, C. J. Eckberg, P. Y. Zavalij, H. Kim, W. C. Lin, M. Zic, D. J. Campbell, J.
 S. Higgins and J. Paglione. Single-crystal investigation of the proposed type-II Weyl semimetal CeAlGe. *Phys. Rev. B* 98, (2018).
- [156] P. Puphal, C. Mielke, N. Kumar, Y. Soh, T. Shang, M. Medarde, J. S. White and E. Pomjakushina. Bulk single-crystal growth of the theoretically predicted magnetic Weyl semimetals RAIGe (R = Pr, Ce). *Physical Review Materials* 3, (2019).
- [157] G. Chang, B. Singh, S.-Y. Xu, G. Bian, S.-M. Huang, C.-H. Hsu, I. Belopolski, N. Alidoust,
 D. S. Sanchez, H. Zheng, H. Lu, X. Zhang, Y. Bian, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, A. Bansil, H.
 Hsu, S. Jia, T. Neupert, H. Lin and M. Z. Hasan. Magnetic and noncentrosymmetric Weyl fermion semimetals in the RAIGe family of compounds (R = rare earth). *Phys. Rev. B* 97, (2018).
- [158] S.-Y. Xu, N. Alidoust, G. Chang, H. Lu, B. Singh, I. Belopolski, D. S. Sanchez, X. Zhang,

G. Bian, H. Zheng, M.-A. Husanu, Y. Bian, S.-M. Huang, C.-H. Hsu, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, A. Bansil, T. Neupert, V. N. Strocov, H. Lin, S. Jia and M. Z. Hasan. Discovery of Lorentz-violating type II Weyl fermions in LaAlGe. *Sci. Adv.* **3**, e1603266, (2017).

- [159] T. Suzuki, L. Savary, J.-P. Liu, J. W. Lynn, L. Balents and J. G. Checkelsky. Singular angular magnetoresistance in a magnetic nodal semimetal. *Science* 365, 377 (2019).
- [160] H.-Y. Yang, B. Singh, B. Lu, C.-Y. Huang, F. Bahrami, W.-C. Chiu, D. Graf, S.-M. Huang, B. Wang, H. Lin, D. Torchinsky, A. Bansil and F. Tafti. Transition from intrinsic to extrinsic anomalous Hall effect in the ferromagnetic Weyl semimetal PrAlGe_{1-x}Si_x. *APL Materials* 8, 011111 (2020).
- [161] A. M. Guloy and J. D. Corbett. Syntheses and Structures of LaGe_{2-x} and LaAlGe Interrelationships among the α-ThSi₂, α-GdSi₂, and LaPtSi Structure Types. *Inorg. Chem.* **30**,4789 (1991).
- [162] H. Flandorfer, D. Kaczorowski, J. Gröbner, P. Rogl, R. Wouters, C. Godart, and A. Kostikas. The Systems Ce–Al–(Si, Ge): Phase Equilibria and Physical Properties. *J. Solid State Chem.* 137, 191, (1998)
- [163] S. Bobev, P. H. Tobash, V. Fritsch, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao and Z. Fisk. Ternary rare-earth alumo-silicides—single-crystal growth from Al flux, structural and physical properties. *J. Solid State Chem.* **178**, 2091-2103, (2005).
- [164] S. K. Dhar and S. M. Pattalwar. Structural and magnetic properties of CeAl_xSi_{2-x} and CeAl_xGe_{2-x} alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 22, (1996).
- [165] M. B. Maple, Z. Henkie, W. M. Yuhasz, P. C. Ho, T. Yanagisawa, T. A. Sayles, N. P. Butch, J. R. Jeffries and A. Pietraszko. Strongly correlated electron phenomena in Pr-based filled skutterudite compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 182-187, (2007).
- [166] H. Maletta and W. Felsch. Magnetic Correlations in Eu_xSr_{1-x}S and the Ferromagnet-Spin Glass Transition. Z. Physik B 37, 55, (1980).
- [167] W. J. Feng, D. Li, W. J. Ren, Y. B. Li, W. F. Li, J. Li, Y. Q. Zhang and Z. D. Zhang. Glassy ferromagnetism in Ni₃Sn-type Mn_{3.1}Sn_{0.9}. *Phys. Rev. B* 73, (2006).
- [168] M. Bałanda. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets. *Acta Phys. Pol., A* 124, 964-976, (2013).

- [169] A. K. Pathak, D. Paudyal, Y. Mudryk, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky. Anomalous Schottky specific heat and structural distortion in ferromagnetic PrAl2. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 186405, (2013).
- [170] S. K. Dhar. The heat capacity of PrSi. J. Magn. Magn. Mater. 132, 149-152, (1994).
- [171] I. Y. Korenblit. Charge and spin modulation in ferromagnetic semimetals. *Phys. Rev. B* 64, (2001).
- [172] W. Iha, M. Kakihana, S. Matsuda, F. Honda, Y. Haga, T. Takeuchi, M. Nakashima, Y. Amako, J. Gouchi, Y. Uwatoko, M. Hedo, T. Nakama and Y. Ōnuki. Anomalous ferromagnetic ordering in EuCuP. J. Alloys Compd. 788, 361-366, (2019).
- [173] S. Süllow, I. Prasad, M. C. Aronsen, J. L. Sarrao, Z. Fisk, D. Hristova, A. H. Lacerda, M. F. Hundley, A. Vigliante, and D. Gibbs. Structure and magnetic order of EuB₆. *Phys. Rev. B* 57, 5860, (1998).
- [174] M. Kataoka. Resistivity and magnetoresistance of ferromagnetic metals with localized spins. *Phys. Rev. B* **63**, (2001).
- [175] U. Yu and B. I. Min. Magnetic and transport properties of the magnetic Polaron: application to Eu_{1-x}La_xB₆ system. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 117202, (2005).
- [176] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong and R. J. Cava. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂. *Nature* **514**, 205-208, (2014).
- [177] G. Goll, J. Hagel, H. v. Löhneysen, T. Pietrus, S. Wanka, J. Wosnitza, G. Zwicknagl, T. Yoshino, T. Takabatake and A. G. M. Jansen. Temperature-dependent Fermi surface in CeBiPt. *Europhys. Lett.* 57, 233, (2002).
- [178] J. Kim, Y.-J. Kim, J. Kuneš, B. K. Cho and E. J. Choi. Optical spectroscopy and electronic band structure of ferromagneticEuB₆. *Phys. Rev. B* 78, (2008).
- [179] K. A. GschneidnerJr, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.* 68, 1479-1539, (2005).
- [180] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez and A. Conde.
 Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Prog. Mater Sci.* 93, 112-232, (2018).
- [181] V. K. Pecharsky and K. A. Gscheidner, Jr. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂).

Phys. Rev. Lett. 78, 4494, (1997).

- [182] A. L. Lima Sharma, S. Bobev and J. L. Sarrao. Oscillations in magnetocaloric effect and magnetic properties of RE₂Al₃Si₂ (for RE = Dy, Ho and Er) and REAlSi (for RE = Ce and Pr). J. Magn. Magn. Mater. **312**, 400-404, (2007).
- [183] Y. Liu and C. Petrovic. Anisotropic magnetic entropy change in Cr₂X₂Te₆ (X=Si and Ge).
 Physical Review Materials 3, (2019).
- [184] S. K. Banerjee. On a generalized approach to first and second order magnetic transitions. *Phys. Lett.* 12, 16, (1964).
- [185] A. O. Pecharsky, Y. Mozharivskyj, K. W. Dennis, K. A. Gschneidner, R. W. McCallum, G. J. Miller and V. K. Pecharsky. Preparation, crystal structure, heat capacity, magnetism, and the magnetocaloric effect of Pr₅Ni_{1.9}Si₃ and PrNi. *Phys. Rev. B* 68, (2003).
- [186] L. Li and K. Nishimura. Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in PrCo₂B₂ compound. J. Appl. Phys. 106, (2009).
- [187] F. Wang, F.-y. Yuan, J.-z. Wang, T.-f. Feng and G.-q. Hu. Conventional and inverse magnetocaloric effect in Pr₂CuSi₃ and Gd₂CuSi₃ compounds. J. Alloys Compd. 592, 63-66, (2014).
- [188] P. K. Das, A. Bhattacharyya, R. Kulkarni, S. K. Dhar and A. Thamizhavel. Anisotropic magnetic properties and giant magnetocaloric effect of single-crystal PrSi. *Phys. Rev. B* 89, (2014).
- [189] A. M. G. Carvalho, J. C. P. Campoy, A. A. Coelho, E. J. R. Plaza, S. Gama and P. J. von Ranke. Experimental and theoretical analyses of PrAl₂ and NdAl₂ composite for use as an active magnetic regenerator. *J. Appl. Phys.* 97, (2005).
- [190] G. Tian, H. Du, Y. Zhang, Y. Xia, C. Wang, J. Han, S. Liu and J. Yang. Large reversible magnetocaloric effect of light rare-earth intermetallic compound Pr₅Si₃. *J. Alloys Compd.* 496, 517-520, (2010).
- [191] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., and B. J. Korte. Anomalous behavior of the magnetic entropy in PrNi₅. *Phys. Rev. B* 58, 14436, (1998).
- [192] V. Tkáč, A. Orendáčová, E. Čižmár, M. Orendáč, A. Feher and A. G. Anders. Giant reversible rotating cryomagnetocaloric effect inKEr(MoO₄)₂ induced by a crystal-field anisotropy. *Phys. Rev. B* 92, (2015).

[193] P. J. von Ranke, E. P. Nóbrega, I. G. de Oliveira, A. M. Gomes and R. S. Sarthour. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi₂ (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er). *Phys. Rev. B* 63, (2001).

致 谢

时光飞逝,转眼就到了要毕业的时节。回首我这六年的博士生涯,感触颇多。 有过开心快乐、笑容满面,也有过心情低落、愁眉不展,索性我坚持到了最后。 在物理所的这几年,不仅让我在学业上更进一步,更让我对未来充满信心,这个 过程离不开那些良师益友的帮助和支持。值此论文完成之际,我想对他们致上最 诚挚的谢意。

首先要感谢的是我的导师孙培杰研究员。至今我都记得第一次与孙老师见面 的场景,他对科研的热情那时候就深深地打动了我。孙老师对科研工作认真负责, 对每一个学生更是尽心尽力。他不仅为我提供了一个非常宽松的科研环境,让我 尽可能的可以去施展自己的想法,而且会时不时的给我把关,以他渊博的学识和 深厚的经验指出我的不足,让我不至于迷失在自己设想的世界里。孙老师经常告 诫我们,要坚持做有自己独立思想,独立特色的研究,不能盲目追求热点,人云 亦云。起初我很不理解,认为以我们的实验条件,随便测一个热点材料不就能发 好文章了,后来我才渐渐意识到孙老师这种品质的难能可贵。正是孙老师的这种 坚持,使得我们课题组近些年能够做出不少独具影响力的工作,而他这种对科研 的态度深深地影响了我,不仅纠正了我起初的幼稚想法,也让我对我们的研究领 域有了越来越多自己的理解。读博的这几年,孙老师对我帮助很多,从日常的生 活琐事到实验论文的完成,我很感恩能遇到这样一位良师。

然后我要感谢的是韦贝佩师姐以及张佳浩和吴伟两位师兄。从我大四进组做本科毕业设计开始,他们就手把手教我做实验,从最简单的磨料、配料、封管到PPMS、VSM使用测量。韦贝佩师姐做实验非常认真,她教会了我要认真对待每一次实验,且做实验丝毫不可以马虎。张佳浩师兄帮我最多,他虽然已经毕业了,但每每与他联系,他仍然会给我的科研提供很多宝贵的意见。吴伟师兄对科研很有激情,每次与他讨论问题都有豁然开朗的感觉。当然,还要感谢组里的赵恒灿、徐远冀、项俊森师兄,胡斯勒师姐以及王振、庄照通、董昭昆和张特等几位师弟, 是他们的陪伴,让我的科研生活没有那么枯燥无味,也是他们的日常帮助,让我的实验更加顺利。

接下来我还要感谢几位帮助过我的老师。感谢 Frank Steglich 教授,虽然和 他接触不多,但每一次和他交流都让我受益匪浅。感谢杨义峰老师、雒建林老师, 曹立新老师,李岗老师在组会上对我的课题提出的指导意见。感谢刘恩克老师对 我小论文的发表提供的宝贵意见。感谢郑萍老师、苏少奎老师、张帅老师、宋有 庭老师、陈根富老师、任治安老师、王金凤老师、李世亮老师、孙力玲老师对我 的实验提供的支持和帮助。

另外我还要感谢李延杰、米振宇、杨崇立、吴德胜、邵钰婷、那世航、牟超、 苏博、周学博、赵博、伊长江、杨萌、徐越山、籍笑雨、马怡尼娜、吴思力、王 宾堂等同学,感谢我们这几年一起度过的时光。感谢读博期间经常陪我一起打篮 球,玩耍的朋友们,汪祖海、潘清泉、姜孝亮、金承旭、许桂文、胡曼、赵康、 胡史奇、靖东阳、苏鉴、毕杰鹏、江超等,很开心能认识你们,能和你们一起快 乐的运动和玩耍,愿友谊长存。

最后我要感谢我的父母,是他们在背后默默地支持和无私的奉献支撑着我, 让我持续前行。特别需要感谢的是我的妻子魏钰曦,感谢与你相识、相知、相爱, 最后走进婚礼的殿堂。是你的理解、包容、陪伴和支持让我能够心无旁骛地专注 于学业,永远爱你!

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2011年09月—2015年06月,在南昌大学大学高等研究院获得学士学位。 2015年09月—2021年06月,在中国科学院物理研究所攻读博士学位。 获奖情况: 2015-2016学年荣获中国科学院大学三好学生; 2017-2018学年荣获中国科学院大学三好学生; 2017-2018学年荣获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖; 2018-2019学年荣获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖。

已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] Meng Lyu, Junsen Xiang, Zhenyu Mi, Hengcan Zhao, Zhen Wang, Enke Liu, Genfu Chen, Zhian Ren, Gang Li and Peijie Sun. Nonsaturating magnetoresistance, anomalous Hall effect, and magnetic quantum oscillations in the ferromagnetic semimetal PrAlSi. *Phys. Rev. B* 102, 085143, (2020).
- [2] Meng Lyu, Zhen Wang, K. Ramesh Kumar, Hengcan Zhao, Junsen Xiang and Peijie Sun. Large anisotropic magnetocaloric effect in ferromagnetic semimetal PrAlSi. J. Appl. Phys. 127, 193903, (2020).
- [3] Peijie Sun, K. Ramesh Kumar, Meng Lyu, Zhen Wang, Junsen Xiang, Wenqing Zhang. Generic Seebeck effect from spin entropy. *The Innovation* 2, 100101, (2021).
- [4] JunSen Xiang, SiLe Hu, Meng Lyu, WenLiang Zhu, ChaoYang Ma, ZiYu Chen, Frank Steglich, GenFu Chen and PeiJie Sun. Large transverse thermoelectric figure of merit in a topological Dirac semimetal. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 63, 237011, (2020).
- [5] Hengcan Zhao, Jiahao Zhang, Meng Lyu, Sebastian Bachus, Yoshifumi Tokiwa, Philipp Gegenwart, Shuai Zhang, Jinguang Cheng, Yi-feng Yang, Genfu Chen, Yosikazu Isikawa, Qimiao Si*, Frank Steglich*, and Peijie Sun*. Quantum-critical phase from frustrated magnetism in a correlated metal. *Nature Physics* 15, 1261–1266, (2019).

- [6] Junsen Xiang, Sile Hu, Zhida Song, Meng Lv, Jiahao Zhang, Lingxiao Zhao, Wei Li, Ziyu Chen, Shuai Zhang, Jian-Tao Wang, Yi-feng Yang, Xi Dai, Frank Steglich, Genfu Chen and Peijie Sun. Giant Magnetic Quantum Oscillations in the Thermal Conductivity of TaAs: Indications of Chiral Zero Sound. *Phys. Rev. X* 9, 031036, (2019).
- [7] Jiahao Zhang, Hengcan Zhao, Meng Lv, Sile Hu, Yosikazu Isikawa, Yi-feng Yang, Qimiao Si, Frank Steglich and Peijie Sun. Kondo destruction in a quantum paramagnet with magnetic frustration. *Phys. Rev. B.* 97, 235117, (2018).
- [8] Sile Hu, Junsen Xiang, Meng Lv, Jiahao Zhang, Hengcan Zhao, Chunhong Li, Genfu Chen, Wenhong Wang and Peijie Sun. Intrinsic and extrinsic electrical and thermal transport of bulk black phosphorus. *Phys. Rev. B* 97, 045209, (2018).
- [9] Junsen Xiang, Sile Hu, Meng Lv, Jiahao Zhang, Hengcan Zhao, Genfu Chen, Wei Li, Ziyu Chen and Peijie Sun. Anisotropic thermal and electrical transport of Weyl semimetal TaAs. J. Phys.: Condens. Matter 29, 485501, (2017).
- [10] Jiahao Zhang, Shuai Zhang, Ziheng Chen, Meng Lv, Hengcan Zhao, Yi-feng Yang, Genfu Chen, and Peijie Sun. Pressure effect in the Kondo semimetal CeRu₄Sn₆ with nontrivial topology. *Chinese Phys. B* 27, 097103, (2018).
- [11] Meng Lyu, Hengcan Zhao, Jiahao Zhang, Zhen Wang, Shuai Zhang and Peijie Sun. CeAu₂In₄:
 A candidate of quasi-one-dimensional antiferromagnetic Kondo lattice. Submitted.
- [12] Meng Lyu, Hengcan Zhao, Jiahao Zhang, Zhen Wang and Peijie Sun. Tunable heavy-fermion and magnetic behaviors of CeCuAs₂ by carrier density. Manuscript in preparation.