

博士学位论文

铈基近藤半导体和近藤阻挫体系中的新物态探索



2019年6月

Exploration of new quantum states in Ce-based Kondo semiconductors and frustrated compounds

By

Jiahao Zhang

A dissertation/thesis submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

In Condensed Matter Physics

Institute of Physics

Chinese Academy of Sciences

June 2019

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 期:

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:			导师签		
日	期:		日	期:	

摘要

本文主要针对铈基重费米子半导体/半金属,以及重费米子阻挫体系的低温奇 异物性展开研究。讨论 CeRu2Al10 和 CeRu4Sn6 中可能存在的"隐藏序"和拓扑电 子态对物性的影响,以及 CePdAl 中几何阻挫可能导致的量子顺磁态。同时,也 对铈基重费米子化合物的合成进行了探索。

(1)重费米子半导体化合物 CeRu2Al10 在 To = 27 K 处进入一个奇特的有序 相,其序参量还没有得到一致的理解。该化合物在 To 前后,电荷动力学过程会 发生剧烈的变化,这对电荷输运与热电输运产生深远的影响。我们发现在有序相 内热导率具有一个额外的贡献,并且会受到磁场的抑制,通过仔细分析,热导率 上额外的增加可以归因于有序相内低能的磁性激发,与 URu2Si2 的"隐藏序"十分 类似。如何通过极小的磁矩产生巨大的热导贡献是这两个材料面临的共同问题。

(2)最近,理论预测 CeRu4Sn6可能属于重费米子外尔半金属,由于重费米子的准粒子能带对于外界条件(压力和磁场)比较敏感,随着外界条件的改变,可能会产生非常奇异的现象。因此,我们首次通过助熔剂法制备了该材料的单晶样品,并对其进行加压实验,结果显示高温和低温能隙都随着压力的增加而增加,从侧面说明杂化能带中的电子关联在逐渐增强,低温下电阻率平台对于磁场和压力十分不敏感,与非平庸的拓扑能带结构有密切的关系,SmB6中也存在类似的现象。然而,非平庸拓扑能带如何随着压力变化需要进一步地研究。

(3)最近,理论预测在重费米子几何阻挫体系中可能存在新奇的量子态, 引起了广泛的关注。CePdAl 是一种非常典型的近藤阻挫化合物,由于几何阻挫 的存在,只有 2/3 Ce 原子在低温下参与形成反铁磁有序,另外 1/3 Ce 原子保持 无序,或者在低温下发生近藤屏蔽。与传统的量子临界点不同,我们发现 CePdAl 在磁有序相与费米液体区域之间存在一个磁场或压力诱导的具有小费米面的量 子顺磁态(p相),它的形成与几何阻挫密切相关。另外,在绝对零度下,我们发 现经过 p 相边缘时费米面大小会发生突变,这些结果表明在具有严格化学计量比 (非掺杂)的重费米子金属材料中可以存在一个远离磁有序区域的近藤破坏量子

I

临界点,该量子临界点的产生同时伴随着一个处于磁有序和费米液体态之间的量 子顺磁临界相。

关键词: 重费米子, 量子临界点, 隐藏序, 拓扑, 几何阻挫

Abstract

In this paper, the transport, magnetic and thermodynamic properties of Ce-based heavy-fermion semiconductors and geometric frustrated compounds are studied at the low temperature. We dicuss possible existence of a "hidden order", topological electronic state and quantum paramagnetism in frustration in CeRu₂Al₁₀, CeRu₄Sn₆ and CePdAl, respectively. At the same time, an exploration of new Ce-based heavy-fermion conpounds was also carried out.

(1) Heavy-fermion semiconducting compound CeRu₂Al₁₀ enters an unkown order phase below $T_0 = 27$ K. There is no consistent understanding of the order parameter. And the charge dynamics has a dramatic change at T_0 , which has significant influence on the electrical and thermal transport. Most significantly, we have found that the thermal conductivity has an extra contribution in the ordered phase, which can be suppressed by magnic field. This unique feature can be attributed to low-energy magnetic excitation in the unkown phase, which is similar to the "hidden order" phase of URu₂Si₂. It is a common problem for these two materials that how to generate a great contribution of thermal conductivity through a tiny magnetic moment.

(2) The heavy-fermion semiconductor CeRu₄Sn₆ was recently predicted to be the first Weyl semimetal realized by highly renormalized heavy-fermion bands. As the quasiparticle bands in heavy-fermion systems are sensitive to external conditions like pressure and field, extremely abnormal phenomena may emerge with changing external parameters. By performing electrical transport measures in high pressure and down to very low temperature, we found that two energy gaps of CeRu₄Sn₆ are both gradually enhenced with the increase of hydrostatic pressure. This indicates the electron-correlation nature of the hybridized band in this compound. The resistivity platform at the lowest temperature is insensitive to magnetic field and pressure, which semms to be closely related to the topologically nontrivial electronic structure, as is realized in SmB₆. How it evolves at pressures appear to be interesting topics for future investigations.

(3) Frustrated Kondo-lattice systems have recently attracted much attention because of the emergence of exciting novel quantum phases. CePdAl is a prototypical heavy-fermion compound with a geometrically frustrated lattice. Reflecting the spin frustration in this compound, it reveals an antiferromagnetically ordered state with only 2/3 of the Ce moments involved. The other 1/3 magnetic moments remain to be either disordered down to the lowest temperature, or Kondo screened. Instead of a quantum critical point, we have discovered a field(pressure)-induced quantum paramagnetic state (p phase) between the magnetic order phase and Fermi liquid state. It is believed that the geometrical frustration plays an important role in this phase. Furthermore, we found a sudden jump of the Fermi surface at T = 0 K in the vicinity of the quantum paramagnetic state. These results suggest that a Kondo-destroying quantum-critical point can exist in a stoichiometric(non-doping) heavy-fermion metal, near a paramagnetic phase and far away from any kind of magnetic order.

Key Words: Heavy fermion, QCP, Hidden order, Topology, Geometric frustration

目	录
	~1~

摘 要	
Abstract.	III
目录.	
第1章	引言1
1.1 重	费米子背景1
1. 1. 1	近藤效应7
1. 1. 2	安德森晶格模型与近藤晶格模型9
1. 1. 3	各种理论方法10
1.1.4	重费米子体系的重整化能带 12
1.2 费	米液体 14
1. 2. 1	朗道费米液体理论 14
1. 2. 2	热力学与输运性质 15
1. 2. 3	Kadowaki-Woods 比值16
1.3 量 ⁻	子临界18
1. 3. 1	Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用18
1. 3. 2	Doniach 相图19
1. 3. 3	量子相变
1. 3. 4	低温相图22
1. 3. 5	非费米液体行为 22
1.4 重	费米子化合物基本性质23
1.4.1	电阻率 24
1. 4. 2	磁化率25
1.4.3	低温比热
第 2章	实验技术 27
2.1 样。	品合成方法
2. 1. 1	固相反应27
2. 1. 2	电弧熔炼27
2. 1. 3	助熔剂法28

2.2 表征方法	. 32
2.3 样品的加工与测量	. 32
2.3.1 电阻与霍尔测量	. 32
2.3.2 磁化测量	. 33
2.3.3 比热测量	. 35
2.3.4 热输运测量	. 36
2.4 低温物理基础知识	. 37
第 3 章 重费米子半导体 CeRu ₂ Al ₁₀ 异常热输运研究	. 41
3.1 研究背景	. 41
3.2 CeRu ₂ Al ₁₀ 的基本性质	. 42
3.3 实验结果与讨论	. 49
3.3.1 CeRu ₂ Al ₁₀ 热导率在磁场下的行为	. 49
3.3.2 CeRu ₂ Al ₁₀ 热电势与能斯特系数在磁场下的行为	. 54
3.4 总结	. 56
筆 4 音 重费米子半全屋 CeRu4Sn4在压力下的行为	57
	. o. 57
4.2 CeRu ₄ Sn ₄ 的结构与基本性质	. 51
4.2 CeRu4Sn6的站内与基本性质	. 60
4.5 Concutation の 能 前 が 昇	. 01
	. 01
4.4.7 CoRu(306 江本力下的17.7	. 04
4.4.2 CCR04306 的多示关型	. 01
	. 00
第 5 早 里资本于阻控材料 CerdAI 中可能仔在的里丁临介心	. 69
	. 69
5.2 CePdAl 的结构与基本性质	. 73
5.2.1 CePdAl 的结构与合成	. 73
5.2.2 CePdA1 的基本性质	. 75
5.3 CePdAl 在磁场卜的量子临界	. 76
5.3.1 CePdAl 在磁场卜的电输运和交流磁化率	. 76
5.3.2 CePdAl 的温度磁场相图	. 80
5.3.3 CePdAl 在磁场下的近藤破坏与量子顺磁态	. 85

5.4 CePdAl 在压力下的量子临界 89
5.4.1 CePdAl 在压力下的电阻率和交流磁化率 89
5.4.2 CePdAl的压力温度相图 92
5.5 CePdAl 在变压和变磁条件下的行为 92
5.5.1 不同压力下 CePdAl 在磁场中的电阻率和交流磁化率93
5.5.2 CePdAl 在零温下磁场压力相图 94
5.6 总结
第 6 章 总结与展望97
参考文献
发表文章目录 115
致 谢 117

第1章 引言

引言将回顾重费米子的发展历史,介绍重费米子的基本理论模型,讨论模型 中相互竞争的多种效应,以及与之相关的不同基态。相比 3d 电子体系,重费米 子体系能量尺度比较小,非常容易受到外界磁场、压力和掺杂的调控,进而发生 量子相变。典型的重费米子体系低温相图包含磁有序,非常规超导,非费米液体, 费米液体等多种不同区域,能够反应大量的多体物理问题。类似的相图在高温超 导材料中也能观察到,因此,对于重费米子体系的研究还可以为高温超导机理的 研究提供丰富的线索。

1.1 重费米子背景

重费米子的历史要追溯到上个世纪三十年代, de Haas 等(1933)发现很多 金属材料在低温下的电阻(图 1.1)不是单调降低, 而是存在一个极小值。随着 温度的进一步降低, 电阻反而增加。由于实验条件限制, 很多金属材料纯度不是 很高, 存在一些磁性杂质。随着样品纯度的提高, 研究者发现只要测量到电阻极



图 1.1 (a) Mo_xNb_{1-x}中电阻极小值(Sarachik 等, 1964), (b)磁矩对电子散射的电阻随温度的变化,其中普遍的一个简单特征能量尺度(近藤温度)(White 和 Geballe, 1979)。 Figure 1.1 (a) Resistance minimum in Mo_xNb_{1-x}. (Sarachik et al., 1964) (b) Temperature dependence of excess resistivity by scattering off a magnetic ion, showing universal dependence on a single scale, the Kondo temperature. (White and Geballe, 1979)

小值,那么一定能够能够检测到磁性杂质存在(Clogston 等,1962; Sarachik 等, 1964),尽管发现了问题,但是这个问题却困扰了物理学家几十年。

1961 年安德森(Anderson)提出第一个微观模型来描述金属中的磁矩,前期 工作由 Blandin 和 Friedel(1958)发现:局域 d 电子可以与费米海形成共振态, 安德森进一步发展了这个思路,并且增加了一项,d 电子的库伦排斥能,如下

 $H_I = U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \tag{1.1}$

在这个模型下,如果电子之间的库伦排斥能足够大,那么局域磁矩就能稳定的存在金属材料中,而不会被传导电子巡游化。另一方面,由于泡利不相容原理,不同格点上的自旋优先反向排布,通过周围的费米海形成反铁磁关联,可以用如下的相互作用表示(Anderson, 1961; Coqblin and Schrieffer, 1969; Kondo, 1962, 1964; Schrieffer and Wolff, 1966)

$$H_I = J\vec{\sigma}(0)\cdot\vec{S} \tag{1.2}$$

这里 \vec{S} 是局域电子的自旋, $\vec{\sigma}(0)$ 是指传导电子的自旋密度,J是指交换耦合常数。

1964年近藤(Kondo)提出,要使用安德森模型处理这个问题,电子被磁性杂质散射时,并不是由于库伦排斥,而是由于自旋之间的相互作用,散射前后他们的自旋相互交换,属于多粒子效应。近藤利用微扰理论对电子-自旋散射进行了系统的计算,得到该散射几率关系式

$$\frac{1}{\tau} \propto \left[J\rho + 2(J\rho)^2 \ln \frac{D}{k_B T} \right]^2$$
(1.3)

这里 ρ 是指传导电子的态密度,D是指能带宽度, k_B 是指玻尔兹曼常数。随着温度降低,该散射迅速增强,加上声子对电阻的贡献,成功地解释电子极小值这个问题,该效应也被命名为近藤效应。

为了更为深入的理解 log 散射相,需要引入重整化群的概念(Anderson and Yuval, 1969, 1970, 1971; Fowler and Zawadowskii, 1971; Nozières, 1976; Nozières 和 Blandin, 1980; Wilson, 1976)。它的关键思路就是金属中自旋的物理取决于它所表征的能量尺度。类似夸克物理,近藤效应其实就是"渐进自由"在凝聚态物理中的一个表现,在高能情况下,在金属中的局域磁矩是"渐进自由"的,然而在一个特征温度(近藤温度)下

$$T_{K} = \frac{\mathrm{D}}{k_{B}} e^{-1/(2J\rho)} \tag{1.4}$$

它们与周围传导电子的相互作用非常强,被周围的传导电子屏蔽,形成一个单态,也被称为"近藤单态",表现出朗道费米液体行为(Nozières, 1976; Nozières和 Blandin, 1980)。

贯穿于 60 年代和 70 年代, 传统的观念认为磁性与超导是互相排斥, 不能共 存的。在传统的金属材料中,微弱浓度磁性的引入对于超导是致命的。在 1972 年 Maple 等人研究近藤效应与超导的相互作用,认为近藤散射对于超导库伯对 的破坏有一定程度的抑制作用, 然而, 这个结果只能从文章的暗示中得到一定的 思路,非常不幸地是超导与磁有序不共存的概念根深蒂固。重费米子金属最早是 由 Andres、Graebner 和 Ott 在 1975 年首次发现, 他们观察到金属间化合物 CeAl3 的泡利顺磁化率和电子线性比热系数大概是传统金属的 1000 倍,少数的人相信 他们的猜测,认为这是近藤效应的在晶格中的表现,诱导f电子展开形成比较窄 的重电子能带。紧接着,在1976年,Steglich等人发现在类似的电子体系 CeCu₂Si₂ 中存在超导,并且坚定地认为这是磁性诱导的非常规超导,而并非传统的 BCS 超 导体,但是大部分人保持着怀疑的态度。CeCu2Si2 的电子比热系数γ值是 1100 $mJ/mol K^2$,有效质量 $m^* \sim 100 m_e$,最近邻 Ce 原子之间的距离大概是 4.1 Å,高 温居里-外斯定律拟合得到有效磁矩 $\mu_{eff}=2.68\mu_B$,这么大的有效磁矩之间的相互 作用很难允许超导的存在,在0.5K 巨大的比热跳变和体迈斯纳效应均表明这是 由于重电子导致的超导,关于 CeCu2Si2 晶体结构的实验都指出 Ce 原子是 3 价, 4f轨道上只有一个电子,这就意味着每个格点上都有一个局域磁矩,迫切需要寻 求一个解释:为什么格点上的局域磁矩没有破坏超导,反而成为产生超导的主要 因素?随着研究者逐渐接受这个现象的存在,重费米子研究进入了黄金时期,另 外两个的重费米子超导体被确认,UBe13(Ott 等, 1983)和 UPt3(Stewart 等, 1984c); 同样,三种基态为磁有序的重费米子材料也被确认, NpBe13 (Stewart 等,1984b)、U₂Zn₁₇(Ott 等,1984)和UCd₁₁(Fisk 等,1984b);另外,也存 在两种化合物温度降低到 0.05 K 也没有发现有序相, CeAl3 (Andres 等, 1975) 和 CeCu₆(Stewart 等, 1984),表现出典型的费米液体行为。

3

90 年代,在重费米子化合物(CeNiSn、Ce3Bi4Pt3、CeRhSb)中发现具有半 导体性质的重费米子材料,与早期发现的绝缘体材料 YbB12和 SmB6一起构成了 重费米子体系中的新一类,称之为近藤绝缘体或者重费米子半导体。它们具有非 常小的能隙(Δ=1~10 meV),并且能隙是温度的函数,随着温度的降低,能 隙在逐渐地增加。由于能隙比较小,非常容易受到外界条件的控制,但是重费米 子中存在较强的近藤作用,所以能隙随外界条件的变化不像传统半导体那么简单。 例如,CeRu4Sn6在压力下的行为非常反常,随着压力的增加,能隙在逐渐地增大, 这与我们常规的理解完全矛盾,压力增加原子间距减少,波函数重叠程度增加, 进而能带展宽,导致能隙降低。对于重费米子半导体,由于近藤效应的存在,随 着压力变化的因素比较多,例如 Ce 原子价态, c-f 杂化强度,费米面位置等,所 以无法使用常规理论解释。

重费米子材料可以类比为晶格体系中的单杂质离子近藤效应,因此被称作 "近藤晶格"化合物(Doniach, 1977)。在晶格中,近藤效应会逐渐地退局域化, 最终,局域的f电子将会进入费米海中,变成可移动的激发态。一旦可以移动,



图 1.2 (a)单杂质近藤效应在费米海附近形成一个简单的费米能级,导致传导电子态密度上形成一个共振峰,(b)晶格近藤效应在每一个原胞费米海中形成共振,这些共振之间的弹性散射导致重费米子能带的形成。

Figure 1.2 (a) Single impurity Kondo effect builds a single fermionic level into the conduction sea, which gives rise to a resonance in the conduction electron density of states (b) Lattice Kondo effect builds a fermionic resonance into the conduction sea in each unit cell. The elastic scattering off this lattice of resonances leads to formation of a heavy electron band.

这些可移动的磁矩将会吸引周围电子聚集,形成质量非常大的准粒子(图 1.2)。 这个效应会导致费米面的体积大量增加,同时,电子有效质量和相互作用迅速增加。不同于杂质模型中近藤温度 *T*_K,在重费米子体系中,一般重新定义一个相干 温度 *T**,特指重费米子能带形成的温度(近藤共振形成的温度),一般在电阻上 表现为电阻开始降低时的温度。

由于重费米子体系相干温度 T*比较小,一般只有 10 K 左右,所以该体系相 变温度也异常低,一般都在 1 K 以下,一些典型重费米子化合物性质如表 1.1 所

Туре	Material	<i>T</i> [*] (K)	T_c, x^c, B_c	Properties	ρ	$\frac{\gamma_n}{mol^{-1}K^{-2}}$	Refe renc es
Metal	CeCu ₆	10	-	Simple HF metal	T^2	1600	[1]
Super- conduct ors	CeCu ₂ Si ₂	20	$T_{c} = 0.17 \mathrm{K}$	First HFSC	T^2	800–1250	[2]
	UBe ₁₃	2.5	$T_{c} = 0.86 \text{ K}$	Incoherent metal→ HFSC	$ ho_c \sim 150$ $\mu \Omega \ cm$	800	[3]
	CeCoIn ₅	38	$T_{c} = 2.3$	Quasi 2D HFSC	Т	750	[4]
Kondo insulato rs	Ce ₃ Pt ₄ Bi ₃	$T_{\chi} \sim 80$		Fully gapped KI	~ <i>e</i> ^{Δ/T}		[5]
	CeNiSn	$T_{\chi} \sim 20$	-	Nodal KI	Poor metal	_	[6]
Quantu m critical	$\operatorname{CeCu}_{6-x}\operatorname{Au}_{x}$	$T_{0} \sim 10$	$x_{c} = 0.1$	Chemicall y tuned QCP	Т	$\sim \frac{1}{T_0} In\left(\frac{T_0}{T}\right)$	[7]
	YbRh ₂ Si ₂	$T_{0} \sim 24$	$B_{\perp} = 0.06 \text{ T}$ $B_{\prime\prime} = 0.66 \text{ T}$	Field- tuned QCP	Т	$\sim \frac{1}{T_0} In\left(\frac{T_0}{T}\right)$	[8]
SC + other order	UPd ₂ Al ₃	110	$T_{AF} = 14 \text{ K},$ $T_{sc} = 2 \text{ K}$	AFM + HFSC	T ²	210	[9]
	URu ₂ Si ₂	75	$T_{1} = 17.5 \text{ K},$ $T_{sc} = 1.3 \text{ K}$	Hidden order and HFSC	T ²	120/65	[10]

表 1.1 一些典型的重费米子化合物的基本性质。

Table 1.1 Selected typical heavy-fermion compounds.

示。重费米子体系中除了存在近藤效应,还有 RKKY 相互作用,他们之间属于 竞争关系,导致该体系存在各种各样的基态,例如重费米子超导体、重费米子反 铁磁态、重费米子铁磁态、重费米子费米液体、重费米子非费米液体和重费米子 半导体。这些基态之间能量往往非常接近,非常容易受到外界条件(磁场、压力 和化学掺杂)的调控,系统逐渐地从有序相转变到费米液体,中间存在一个临界 点,一般称之为量子临界点,相图也是多种多样,如图 1.3 所示。由于是基态, 系统处于绝对零度,相变的发生是量子涨落驱动的,所以一般称为量子相变。



图 1.3 重费米子体系中的量子相变, (a) CePd₂Si₂压力温度相图, (b) YbRh₂Si₂温 度磁场相图, (c) CeRhIn₅磁场压力相图, (d) YbRh₂Si₂掺杂磁场相图。(Qimiao Si and Steglich, 2010)

Figure 1.3 The quantum phase transition of heavy-fermion system. (a) Pressure-temperature phase diagram of CePd₂Si₂. (b) Magnetic field-temperature phase diagram of YbRh₂Si₂. (c) Magnetic field-pressure phase diagram of CeRhIn₅. (d) Chemical doping-magnetic field phase diagram of YbRh₂Si₂. (Qimiao Si and Steglich, 2010)

1.1.1 近藤效应

稀磁合金中电阻极小值是由磁矩散射和声子散射共同决定的,扣除声子散射 后,可以得到磁矩散射随着温度降低以对数形式增加。近藤^[11]利用模型哈密度量 研究稀磁合金电阻极小值问题,根据单磁性杂质与传导电子之间的 s-d 交换模型, 成功地得到了磁矩散射随温度降低以对数形式增加的规律,系统的总哈密顿量^[12] 为

$$H = \sum_{k,\mu} \varepsilon_k C_{k\mu}^+ C_{k\mu} - \frac{J}{N} \sum_{kk'} \sum_{\mu\mu'} \hat{S} \cdot \hat{\sigma}_{\mu\mu'} C_{k\mu}^+ C_{k\mu'}^+$$
(1.5)

也称为近藤哈密顿量,这里 s-d 交换部分可以写成

$$H_{s-d} = \frac{J}{N} \sum_{kk'} \sum_{\mu\mu'} (S^{z} \sigma_{\mu\mu'}^{z} + S^{+} \sigma_{\mu\mu'}^{-} + S^{-} \sigma_{\mu\mu'}^{+}) C_{k\mu}^{+} C_{k\mu'}^{+}$$
(1.6)

其中 \hat{S}^{\dagger} 代表杂质磁矩的升降算符, $\hat{\sigma}^{\dagger}$ 代表能带电子的自旋升降算符。式(1.6) 第一项是非自旋倒逆过程,第二、三项是自旋倒逆过程,这里涉及的散射过程比 较复杂,电子自旋上升(或下降)与杂质自旋下降(或上升)同时发生。最初近 藤利用微扰的方法进行计算,这是由于费米能量 *E_F*比耦合常数 *J* 本身大很多, 所以,跃迁矩阵在一级近似下为

$$T^{(1)}_{\mu\dot{\alpha},\mu\alpha} = -\frac{J}{N} \stackrel{\wedge}{\sigma}_{\mu\mu\dot{}} \cdot \stackrel{\wedge}{S}_{\alpha\dot{\alpha}}$$
(1.7)

波恩近似散射概率可以由T⁽¹⁾模的平方得到,正比于

$$J^{2}[(S^{z})^{2} + \frac{1}{2}(S^{+}S^{-} + S^{-}S^{+})] = J^{2}S(S+1)$$
(1.8)

这是与温度没有关系的一项,剩余电阻可以从其中得到

$$R_0 = AJ^2 S(S+1)$$
(1.9)

显然,结合声子电阻不能解释电阻极小的结果。需要更近一步,考虑高阶项的微扰,一般情况下只需要考虑到二级过程,散射需要经历中间态(k['], μ['])。其中分为以下两种情况:

(1)在中间态(k['], μ['])上没有电子占据,以从(k↓)态到(k[']↓)态经历自旋倒逆过 程为例,散射过程如图 1.4 (a)所示,称之为电子中间态过程,可以求出电子中 间态过程的二级散射振幅为

7

$$(\frac{J}{N})^{2} \sum_{k'} \frac{\hat{S}^{+} \hat{S}^{-}}{\varepsilon_{k} - \varepsilon_{k'}} (1 - f_{k'})$$
(1.10)

(2)中间态(k['], μ['])上被电子占据,属于空穴中间态,过程如图 1.4 (b)所示, 并且可以求出空穴中间态的散射振幅为

$$\left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k} \frac{\hat{S} \hat{S}^+}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} f_{k'}$$
(1.11)

因为在稀磁合金中电阻极小是一种非常普遍的现象,各种能带结构对它并没有什



图 1.4 自旋倒逆散射的二级过程。 Figure 1.4 The second order scattering process of spin-flip.

么影响,可以将态密度简化为

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} N\rho_{\rm F} & |\varepsilon| < D\\ 0 & |\varepsilon| > D \end{cases}$$
(1.12)

其中 D 代表导带的半宽度, ρ_r 代表平均每个电子在费米面上的态密度。

可以比较容易得到近似求和

$$\left(\frac{J}{N}\right)\sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{K}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{K}}} \approx J\rho_{\mathrm{F}} \ln \frac{\sqrt{\varepsilon^{2} + \left(k_{\mathrm{B}}T\right)^{2}}}{E_{\mathrm{F}}} = \begin{cases} J\rho_{\mathrm{F}} \ln \left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mathrm{D}}\right) & \varepsilon = 0\\ J\rho_{\mathrm{F}} \ln \left(\frac{|\varepsilon|}{\mathrm{D}}\right) & T = 0 \end{cases}$$
(1.13)

式(1.13)表现出对数型的能量以及温度函数特点。这正是我们所期待的。综合 以上的公式,近藤得到磁性杂质的电阻为

$$R_{\mathcal{R}_{\overline{\mathcal{R}}_{\overline{\mathcal{R}}}}} = \left\{ 1 + 4J\rho_{\mathrm{F}}\ln\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mathrm{D}}\right) + \cdots \right\}$$
(1.14)

式(1.14)当*J*>0时(铁磁性 s-d 耦合),只能得到随着温度降低而降低的杂质 电阻,与常规声子对电子的电阻随温度变化的规律一致,因此一般不考虑,只考 虑*J*<0的情况,而大部分稀磁金属都属于*J*<0的材料,所以能够合理解释电阻 极小现象,这就是近藤理论的的成功之处。

然而,随着温度的降低,电阻不可能一直增加,毕竟属于金属材料,局域磁 矩不可能一直强烈地散射传导电子。由于 s-d 交换相互作用,当一个电子经过局 域磁矩附近,会发生散射,杂质的自旋取向也发生了变化,随后另一个电子在这 个杂质上的散射会受到杂质自旋状态改变的影响,因此,前后在杂质上被散射的 电子之间存在一种间接相互作用,这是通过杂质磁矩形成的一种强关联效应。降 低系统温度,热涨落会随之减小,但关联效应在逐渐增强,在某个温度以下,体 系中任意一个电子的散射过程都能够与其他(*N*-1)个电子的状态联系在一起,这 时磁矩的周围将会聚集大量的传导电子,处于一个动态的平衡中,局域磁矩被周 围的传导电子所屏蔽,形成一种所谓的"近藤单态",近藤散射消失,相应地, 电阻开始降低,符合实际 *R-T* 曲线。对应的特征温度称之为近藤温度 $T_{K} = \frac{\mathbf{D}}{k_{R}} e^{-I/(2J\rho)}$ [式 (1.4)]。

1.1.2 安德森晶格模型与近藤晶格模型

绝大部分稀土和锕系化合物都具有局域磁矩,一般把它们划分为磁性体系。 其中有一类稀土类化合物要么具有 4f 局域电子 (Ce, Yb) 要么具有 5f 局域电子 (U, Np),它们可以被看做近藤晶格材料^[13],其中在每个格点上,局域磁矩通 过交换耦合作用 *J_K*与传导电子的自旋之间相互影响。在早期,大部分稀土化合 物属于变价体系,只有很少一部分在相干温度以下有效质量迅速增加,这就是重 费米子材料。

描述这些体系最简单的哈密顿量就是安德森晶格模型,一个由 N 个格点组成,格点用 *i*, *j* 描述,体系哈密顿量可以写成

9

$$H = t \sum_{i \neq j,\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + E_{f} \sum_{i,\sigma} f_{i,\sigma}^{\dagger} f_{i,\sigma} + U \sum_{i} f_{i\uparrow}^{\dagger} f_{i\downarrow} f_{i\downarrow}^{\dagger} f_{i\downarrow}$$
$$+ V \sum_{i\neq j,\sigma} \left(C_{i\sigma}^{\dagger} f_{j\sigma} + f_{j\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \right)$$
(1.15)

这里*t*指最近邻格点之间的转移积分, $C_{i\sigma}^+$ 和 $C_{j\sigma}$ 分别指在*i*和*j*格点上具有自旋为 σ 的电子的产生与湮灭算符, $f_{i,\sigma}^\dagger$ 和 $f_{i,\sigma}$ 分别指 f 轨道上电子的产生与湮灭算符。*U*指电子之间的库伦排斥能,*V*指传导电子与f电子波函数之间的交叠积分。 当 f 轨道只存在在一个格点上时,模型 1.15 就可以约化为单杂质安德森模型^[14]。

当每个 f 轨道上只占据单个电子时(自旋向上或者向下随机排布),这个体系就可以转化为近藤体系,空占据和双占据作为系统的虚拟态。安德森模型中的低能物理可以被一个有效的模型描述,这里 f 电子的自由度可以由局域自旋来体现, Schrieffer 和 Wolf^[15]用二阶微扰来处理 V 得到一个有效哈密顿量

$$H = t \sum_{j \neq i,\sigma} \left(C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \text{H.C.} \right) + J \sum_{i} S_{i} S_{i}^{c}$$
(1.16)

这里

$$S_{i} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \tau_{\sigma,\sigma'} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma'}$$
(1.17)

$$S_i^c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \tau_{\sigma,\sigma'} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma'}$$
(1.18)

 τ 是泡利矩阵, S_i^c 和 S_i 分别是传导电子和局域电子的自旋态密度算符。式(1.16)就是近藤晶格模型。

1.1.3 各种理论方法

1.1.3.1 1/*N*扩展方法

为了进一步的深入理解近藤晶格问题,首先就会考虑1/N扩展方法,这里 N 是指 f 轨道的简并度,这个包含具有 N 个自由度局域磁性的一般性模型是由 Coqblin 和 Schrieffer^[14]最早引入的,哈密顿量为

$$H = \sum_{m=1}^{N} \sum_{k} E_{k} C_{k,m}^{\dagger} C_{k,m} + \frac{J}{N} \sum_{m,m'=1}^{N} \sum_{i} f_{im}^{\dagger} C_{im} C_{im'}^{\dagger} f_{im'}$$
(1.19)

但是,1/N扩展并不能很好地解释近藤晶格的特性,由于引入高阶的简并度。例如,在磁场磁场下的输运测量^[15,16]与实际的重费米子体系和稀磁合金都不同。

1.1.3.2 Gutzwiller 方法

为了解释质量的重整化,理论物理学家引入了 Hubbard-Gutzwiller 模型^[17-19]。 用一个变化的波函数来描述安德森哈密顿量的基态,基态能量为*E*_g的上带可以 写成

$$E_{g} = \left\langle \Psi_{0} \left| H_{\text{eff}} \right| \Psi_{0} \right\rangle + UDL \tag{1.20}$$

这里 D 指 f 轨道双占据的密度, L 指格点的数目

$$H_{\rm eff} = \sum_{k,\sigma} E_k C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + E_{\rm f} \sum_{k,\sigma} f_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + V \sum_{k,\sigma} q\left(n_{\rm f\sigma}\right) \left(C_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma}\right)$$
(1.21)

在式(1.21)中重整化因子 $q(n_{f\sigma})$ 可以用 Gutzwiller 近似方法得到^[18-20]。在大 U极限下,双占据基本是被抑制的,可以得

$$q^{2}(n_{\rm f\sigma}) = \frac{1 - n_{\rm f}}{1 - n_{\rm f\sigma}} (\sigma = \uparrow, \downarrow)$$
(1.22)

传导电子在一个确定格点的散射率为 $\Gamma_{eff} = \pi V_{eff}^2 \rho(\varepsilon_f) \approx (1 - n_f)^2$ 。电子在f轨道和导带之间的转移率可以用 $1 - n_f$ (f轨道空态的几率)进行重整化地描述。对于 U取中间值的情况下, $q(n_f)$ 会变得更加复杂,但是U的取值对用讨论变价体系和重费米子体系是至关重要的。

1.1.3.3 隶玻色子方法

隶玻色子方法适用于*U* =∞的安德森晶格模型,并且每个格点电子数严格遵循 $n_f \leq 1^{[21,22]}$, Kotliar 和 Ruckenstein^[23]将这个方法扩展到更一般的情况。这个方法最本质的特点是把局域f电子算符改写成费米子 \hat{f} 和玻色子 \hat{b} 构成,可以将玻色子当做f轨道上的空穴,每个格点要么由费米子 \hat{f} 占据要么由玻色子 \hat{b} 占据。定义

$$\begin{aligned} f_{i\sigma}^{\dagger} &= \hat{f}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{i} \\ f_{i\sigma} &= \hat{b}_{i}^{\dagger} \hat{f}_{i\sigma} \end{aligned} \tag{1.23}$$

满足方程

$$\sum_{\sigma} \hat{f}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{i\sigma} + \hat{b}_{i}^{\dagger} \hat{b}_{i} = 1$$
(1.24)

安德森晶格模型可以改写为

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_{\mathbf{f}} \sum_{i,\sigma} \hat{f}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{i\sigma} + V \sum_{i,\sigma} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{i}^{\dagger} \hat{f}_{i\sigma} + \hat{f}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{i} c_{i\sigma} \right)$$
$$+ \sum_{i} \lambda_{i} \left(\sum_{\sigma} \hat{f}_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + \hat{b}_{i}^{\dagger} b_{i} - 1 \right)$$
(1.25)

这里 λ_i 是格点 *i* 拉格朗日乘子,限制其局域性。一般在平均场近似中讨论哈密顿量(1.24)的性质,假设这些玻色子具有波色凝聚 $\left< \hat{b}_i \right> = b_0$,并且对于所有的格子拉格朗日乘子 $\lambda_i = \lambda_0$,这种限制只有在平均值上才适用整个体系。平均场下的哈密顿量与 Gutzwiller 方法得到的哈密顿量(1.21)是等价的。

1.1.4 重费米子体系的重整化能带

根据轨道简并的哈密顿量,利用隶玻色子平均场方法,求解其中的各种不同 电子的格林函数,可以得到重费米子材料重整化的准粒子能带^[23],如图 1.5 (a) 所示,其中重费米子的能带分为三个部分,中间是一个非直接带隙,分隔开上带 ω_k^+ 与下带 ω_k^- 。如果下带 ω_k^- 没有被填满,材料具有金属性,属于重费米子金属, 而如果下带刚好被填满并且上带全空,材料表现出绝缘特点,则属于近藤绝缘体。 进一步分析可以得到传导电子和重电子的能态密度为

$$\rho_{\rm f}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{2\mathrm{D}} \frac{\tilde{V}^2}{\left(\omega - E_{\rm f}\right)^2} & (\omega \in \omega_k^{\pm}) \\ 0 & (\bar{\mathrm{C}} \oplus \mathrm{K} \oplus \mathrm{K}) \end{cases} \tag{1.26}$$

$$\rho_{c}(\omega) = \begin{cases} 1/2D & (\omega_{a} < \omega < \omega_{b}, \omega_{c} < \omega < \omega_{d}, \omega \in \omega_{k}^{\pm}) \\ 0 & (\hat{c} \hat{c} \hat{c} \hat{k} \hat{c} \hat{m} \hat{k}) \end{cases}$$
(1.27)

其中 D 是普通传导电子的能带宽度, V 指传导电子与局域电子之间交叠积分。 图 1.5(b)是 $\rho_{c}(\omega)$ 和 $\rho_{f}(\omega)$ 的示意图,这里随着($\omega - E_{f}$)的增大 $\rho_{f}(\omega)$ 反而减小, f 电子的态密度在靠近能隙的位置取得最大值,远远大于传导电子的态密度, 然 而 $\rho_{c}(\omega)$ 却在重整化能带内是常数。当 $n_{t} = v_{f}$ 时, $n_{t}N$ 电子刚好把下带填满, 同 时上带 ω_k^+ 全空没有填充电子,并且它们之间还存在一个杂化产生的非直接带隙,属于近藤绝缘体。当每个格点上的平均电子数 $\mathbf{n}_t = \mathbf{n}_c + \mathbf{n}_f < \mathbf{v}_f$ 时,这种情况下能带没有被填满,费米面在下带 ω_k^- 之中,该材料属于重费米子金属。



图 1.5 重费米子体系重整化能带(a) 和态密度(b) 示意图^[11]。

Figure 1.5 The schematic renormalized band (a) and density of state of heavy-fermion system. ^[11]

定义符号

$$k_{B}T_{L} = E_{f} - \mu, \Gamma = \pi V^{2} / 2D, \Gamma = \pi r^{2} V^{2} / 2D$$
(1.28)

这里 Γ 指安德森晶格模型中 f 能带的展开宽度,其中不考虑杂化V的重整化效应(r=1)。 T_L 则属于安德森晶格模型中的一个特征温度, k_BT_L 指重整化能级与费米能级之间的差值。

当未微扰的f能级能量远低于费米能级时,即 $E_0 - \mu \ll 0$ 时,可以求得特征温度

$$k_{B}T_{L} = (D+\mu)\exp(-\frac{\pi |E_{0}-\mu|}{v_{f}\Gamma})$$
(1.29)

一般在近藤极限下,当 $|E_0 - \mu| \gg \Gamma$ 时, $k_B T_L$ 也会比 $(D + \mu)$ 小几个数量级,并且 也可以认为 $\pi k_B T_L / v_f \Gamma$ 是一个小量,展开后可以得到 $n_f = 1 - r^2$,这里 $r^2 \approx \pi k_B T_L / v_f \Gamma \ll 1$ 。这种情况下平均每个格点的f电子数目 n_f 接近1,但依旧 是略小于1的近整数。所以,一般研究者将安德森晶格的近藤极限称为近整数价 极限,这里比较弱的 c-f 杂化使f电子有一定程度上的弱巡游化,导致f带展宽 到费米面附近,产生重费米子特性。

1.2 费米液体

凝聚态理论发展的早期,低温下费米子体系中的相互作用就因为其普遍性和 复杂性,引起了广泛的兴趣,是凝聚态物理研究的重要内容。

1.2.1 朗道费米液体理论

费米液体理论,又称朗道理论(关于相互作用费米子的唯象理论)是建立在 准粒子概念的基础上(Landau, 1957a; Landau, 1957b; Landau, 1959)。他认 为通过具有强相互作用的稀薄费米气体的行为去理解费米子体系在低温下的性 质,关于费米液体(FL)的状态在微观上和数学上严格广泛的证明则是由重整化 群理论解决的(Feldman, 1993; Shankar, 1994)。

对于一个无相互作用的体系,具有动量 K 的单粒子态 $\left|k\overset{\circ}{\sigma}\right\rangle$ 占据几率为 $n_{k\overset{\circ}{\sigma}}^{T=0} = \theta(k_F - k),$ 这里 $\theta(k_F - k)$ 是阶梯函数。费米动量 k_F 可以由粒子的密度决定

$$n = \sum_{\substack{k \\ k \sigma}} n_{k \sigma}^{T=0} = \frac{k_F^{3}}{3\pi^2}$$
(1.30)

如果相互作用体系的低能激发谱是 1 对 1 形式与费米液体能谱相对应,并且 基态哈密顿量保持完全对称,这个体系就可以归为正常的费米液体(Baym,1991)。 具有动量 K 和自旋⁶ 的 FL 低能单粒子激发被称作准粒子,在基态中,准粒子的 分布函数为 $n_{k\sigma}$,准粒子的能量定义为 $\varepsilon_{k\sigma} = \partial E / \partial n_{k\sigma}$,这里 $\partial n_{k\sigma}$ 指对应费米分布 函数的变化。作为相互作用的结果,对于一个各向同性处于低能的体系,准粒子 的能量决定于 $\varepsilon_{k\sigma}(n_{k\sigma}^{T=0}) = \upsilon_F(k-k_F)$,这里 $\upsilon_F = k_F / m^*$,有效质量 m^* 决定了每个 自旋在费米能级的态密度 $N_0 = \frac{m^*k_F}{\pi^2}$ 。

对于具有短程相互作用的各向同性体系,相互作用 FL 分布函数 $f_{k\sigma k \sigma}$ 只决定于两个动量 K 和 K'之间的夹角以及相对应的自旋取向 $\sigma \Lambda \sigma$,因此可以参数 化写成 (Baym, 1991)

$$f_{\vec{k}\sigma\vec{k}'\sigma'} = \frac{1}{2N_0} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\vec{k},\vec{k'}) [F_l^s + F_l^a \sigma \sigma']$$
(1.31)

这里 $\hat{k} = k/|k|$, $\hat{\sigma} = \pm 1$, $P_l(x)$ 是勒让德多项式, $F_l^s \cap F_l^a$ 分别是维度无关的自旋 对称和自旋反对称的朗道参数, 描述相互作用准粒子谱的特征。在晶体中, 系统 的对称性降低, 此时只存在离散的旋转对称性以及映射对称性, 就会导致能带结 构 ε_k 以及 FL 相互作用 $f_{k\sigma k \sigma}$ 可能存在比较强的各向异性。在实际的金属中, 对 于 3 D 或者准 2 D 系统一般采用各向同性近似, 也能给出关于 FL 性质比较可靠 解释。

1.2.2 热力学与输运性质

有限温度下的分布函数可以写成

$$n_{k\sigma}^{0} = n_{F}(\varepsilon_{k\sigma}) = \frac{1}{e^{\varepsilon_{k\sigma}/T}}$$
(1.32)

内能对对温度的导数可以得到定容比热,当 $T \ll T_F$ 时,比热主导相是随温度 线性变化的,类似于自由费米气体,通过重整化的态密度 $N_0 = \frac{m^* k_F}{\pi^2}$ 可以得到

$$C_{\nu} = \frac{\pi^2 k_{\rm B}^2 N_0 T}{3} = \gamma T \tag{1.33}$$

当*T* ≪ *T*_E 时,费米子磁化率可以写成

$$\chi = \frac{\mu_B^2 N_0}{1 + F_0^a} = \frac{m^* / m}{1 + F_0^a} \chi_0 \tag{1.34}$$

这里 μ_B 指波尔磁子, χ_0 指自由费米气体的磁化率, F_0^a 指与维度无关自旋反对称 l=0时的 FL 参数。

在低温 $T \ll T_F$ 下,存在比较少量具有强相互作用的热激发准粒子,费米面附近准粒子衰减率1/ τ 主要是由2个准粒子的碰撞过程决定的,状态为 $|1\rangle = \left|k_1 \stackrel{\circ}{\sigma}_1\right\rangle$ 准粒子与状态 $|2\rangle$ 准粒子发生碰撞产生准粒子 $|3\rangle$ 和 $|4\rangle$ 。衰减率遵循(Baym, 1991)

$$\frac{1}{\tau_{k}} = (T^{2} + \frac{\varepsilon_{k}^{2}}{\pi^{2}}) \frac{\pi^{3}}{64\varepsilon_{F}} \int_{0}^{1} d\cos(\frac{\theta}{2}) \int_{0}^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} [|A_{0}(\theta,\phi)|^{2} + 3|A_{1}(\theta,\phi)|^{2}]$$
(1.35)

15

这里 A_0 和 A_1 分别是维度无关单态和三重态通道的散射振幅[$A_{0,1} = N_0 a(1,2,3,4)$], θ 指 k_1 和 k_2 之间的夹角, ϕ 指平面(k_1, k_2)与(k_3, k_4)之间的夹角。在 2D 情况下, T^2 的前因子按照对数规律增加, $1/\tau \sim T^2 \ln(T_F/T)$ (Chubukov, 2005)。

对于一个平移对称性的体系, 准粒子之间的碰撞遵循动量守恒, 相应的电阻率为零, 低温下很重要的一部分动量损失是由于杂质或者缺陷的散射, 考虑到低温下电子之间的碰撞频率 $1/\tau_{e-e} \sim T^2$ (式 1.35), 可以给出电阻率

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + \dots \tag{1.36}$$

这里 $_{A}$ 指缺陷或者杂质导致的剩余电阻率,系数 $_{A}$ 可以由准粒子散射振幅得到 $A \propto |A_{0,1}(\theta, \phi)|^{2} \propto N_{0}^{2}$ 。需要指出一般而言,输运弛豫时间 τ_{tr} 与准粒子 $_{k}$ 态的弛豫 时间不同,主要是额外的因子1-cos θ 的存在。

1.2.3 Kadowaki-Woods 比值

实验上发现在重费米子材料中电阻率 T^2 的系数 A 与线性比热系数 γ 之间的 比值近似为一常数 $A/\gamma^2 \approx 10^{-5} \mu \Omega cm (mJ/mol·K)^2$,这就是众所周知的 Kadowaki-Woods 比值^[24]。尽管在重费米子领域这是广泛适用的,但是在很多镱基化合物中 却违反 K-W 关系。近些年关于 f 轨道简并度为 N 的铈基和镱基化合物,理论物 理学家发展处更一般的 K-W 关系^[25],同样的对于一些钐基和铒基化合物^[26,27]。 考虑 f 轨道简并度为 N 的材料,各种 K-W 比值可以通过下面的方程解释^[26,27]

$$A = \frac{hk_B^2}{e^2} \frac{3\pi^6}{2k_F^4 a^3} N(N-1)\Gamma_{loc}^2(0,0)\rho_f^4(0)$$

$$\gamma = N_A k_B^2 \frac{\pi^2}{6} N(N-1)\Gamma_{loc}(0,0)\rho_f^4(0)$$
(1.37)

这里*h*是普朗克常数,*e*是电子电荷量,*k_F*是费米动量, $\Gamma_{loc}(0,0)$ 代表准粒子之间的有效相互作用, $\rho_f(0)$ 代表每个f电子在费米面上的态密度,对应 $N\rho_f(0)$ 是总电子态密度。遵循_[25]中的方法,总态密度简化为 N_0 ,由于 $\Gamma_{loc}(0,0)$ 也依赖于N,A和 γ 并不是简单地正比于N(N-1),但是 A/γ^2 可以化简为

$$\frac{A}{\gamma^2} = \frac{h}{e^2 N_A^2 k_B^2} \frac{9(3\pi^2)^{-1/3}}{n^{4/3} a^3} \frac{1}{\frac{1}{2} N(N-1)} \approx \frac{1 \times 10^{-5}}{\frac{1}{2} N(N-1)}$$
(1.38)

对于 *N* =2 的情况,假设1/($n^{4/3}a^3$)≈4×10⁻⁸ cm,可以得到 *A*/ γ^2 ≈10⁻⁵ μ Ω cm (mJ/mol K)⁻²。对于一般 *N* 值,式(1.38)给出一系列的关系,如图 1.6 所示。



图 1.6 左图表示重费米子体系 *A* vs. *y* 关系图,黑线代表 K-W 比值,右图表示重费 米子体系约化的 *Ã* vs. *γ*,点线表示一般化的 K-W 比值^[25]。

Figure 1.6 Resistivity parameter A vs. γ of heavy-fermion system in left panel. The solid line denotes K-W ratio. Reduced resistivity parameter \tilde{A} vs. $\tilde{\gamma}$ of heavy-fermion system in right panel. The dotted line shows the generalized K-W ratio. ^[25]

如果 N 的值可以在实验上定下来,约化的系数可以写成

$$\tilde{A} = \frac{A}{\frac{1}{2}N(N-1)}, \quad \tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\frac{1}{2}N(N-1)}$$
(1.39)

那么,对于任何 N 的取值都可以得到 $\tilde{A}/\gamma^2 = 10^{-5} \mu \Omega cm (mJ/mol K)^{-2}$,这种一般意 义上的 K-W 比值并不依赖 N 的取值,并且适用于任意 N 取值。最早的 K-W 关 系只适用于 N = 2 的情况(铈基化合物六重简并态由于晶体场效应劈裂形成 Kramers doublet 基态)。然而,重费米子化合物基态的简并度(或者等价的在近藤温度以下态的数目)并不是简单的由 *f* 电子晶体场劈裂导致的,例如,对于 Ce³⁺, *N*=6,对于 Yb³⁺, *N*=8,能级劈裂,与稀土离子的点群对称性有关,并导致形成 Kramers 双重态或者四重态。只需要在微观 FL 理论中附加上非常大的有效质量,就可以推导出一般化的 K-W 关系,这一点表明 FL 理论在分析强关联体系时的巨大优势。

1.3 量子临界

这一节主要介绍关于量子相变理论上的概念和实验上的证据,特别强调反铁磁(AFM)量子临界点(QCP)。首先介绍 Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用,然后讨论它与近藤效应之间竞争,导致重费米子各种各样的基态,紧接着引入量子相变的基本概念。目前关于量子相变的理论模型分为两类:一类是Hertz-Moriya-Millis 理论,就是自旋密度波(SDW)类型,另一类是在量子临界点发生准粒子破坏,即近藤破坏类型(包含局域量子临界),最后讨论非费米液体行为特点。

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

局域磁矩的屏蔽作用(近藤晶格在低温下表现出费米液体行为)与它们之间 相互作用是竞争关系,这些相互作用来自直接的跃迁或者f轨道之间的交换作用。 在低温下,大部分局域磁矩体系形成反铁磁性或者铁磁性,一个在 xo 处的磁矩 将会引起电子自旋密度产生 Friedel 震荡 $\langle \hat{\sigma}(x) \rangle = -J\chi(x-x_0) \langle S(x_0) \rangle$,这里 $\chi(x-x_0)$ 是金属非局域的磁化率^[28]。如果在 x 处引入第二个磁矩,与 Friedel 振 荡耦合,对应能量为 $J \langle S(x) \hat{\sigma}(x) \rangle$,导致 Rudderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)相互作用(Ruderman, 1954; Kasuya, 1956; Yosida, 1957)。表达式如 下

$$H_{RKY} = -J^{2} \chi(x - x') S(x) \cdot S(x')$$
(1.40)

这里 $J_{RKKY}(x-x') = J_{RKKY}(r) = -J^2 N_0 \frac{\cos 2k_F r}{k_F r}$,其中 N_0 是传导电子的态密度,r是 局域磁矩之间的距离。在稀磁合金(薄膜)中,由于 RKKY 相互作用是震荡型 的,铁磁交换作用和反铁磁交换作用同时存在,就会形成自旋玻璃态^[29]。在重费 米子体系中,RKKY 相互作用导致体系形成铁磁或者反铁磁有序。

1.3.2 Doniach 相图

近藤效应与 RKKY 相互作用之间的竞争决定了重费米子体系的相图,称为 Doniach 相图^[30]。Doniach 认为重费米子体系中存在两个能量尺度,分别是近藤 温度 $T_{K} = D \exp(-1/2JN_{0}) \pi T_{RKKY} = J^{2}N_{0}$ 。将一般化的 Doniach 相图扩展如图 1.7 所示,当 JN_{0} 比较小时,RKKY 相互作用占主导地位,形成反铁磁有序,当 JN_{0} 取值比较大时,近藤效应占据主导地位,一般形成重费米子基态,当 JN_{0} 取中间 值时,对应反铁磁的相变温度会比较高。





Figure 1.7 Doniach phase diagram.

尽管 Doniach 相图定性地解释了重费米子近藤晶格的行为,但是仍然存在许 多问题:相图只是提供了能量尺度上的对比,并没有说明从重费米子态转变到反 铁磁态(AFM)中的物理机制。在这个相图中,由单杂质近藤模型出发,重费米 子基态需要假定比较大的 JN_0 值。随后进一步考虑 f 轨道N 重简并情况,对于N = 8镱基化合物,可以得到近藤温度 $T_K = D(NJN_0)^{1/N} \exp(-1/NJN_0)^{[31]}$ 。

Doniach 相图指出处于磁有序区域与重费米子区域中间, JN_0 具有一个临界 (JN_0)_c值,在绝对零度下,这个临界点处存在磁有序,参数 JN_0 值一般依赖材料 的特性,实验数据^[32]表明两个区域之间的相变点属于量子临界点(QCP)。除了 少数材料刚好准确的处在量子临界点附近,一般材料都需要引入外界条件(掺杂、 压力和磁场)将系统调控到 QCP 附近。在 QCP 附近,可以在热力学和输运性质 上明显观察到偏离费米液体的行为,这些偏离表明费米液体被破坏,即所谓的非 费米液体行为(NFL),源于临界点附近量子涨落。实验上,反铁磁 QCP 对应的 比热一般随着温度的降低 log 发散, $C(T)/T \propto -\log(T)$,线性电阻率, $\Delta \rho = AT$ 。

1.3.3 量子相变

相变一般分为不连续相变(一级相变)和连续相变(二级相变)。在一级相 变中,相变温度处存在两相共存,典型例子就是0℃时的冰水混合物以及100℃ 时水和水蒸气混合物。相比之下,二级相变就不存在两相共存,典型的例子就是 铁在770℃铁磁相变,达到770℃磁性就会消失,二级相变的相变点一般称为临 界点,相变可以由序参量来描述,这是一个热力学量。对于无序相,序参量为零, 而在有序相中则为限值。一般情况下,序参量的选取是十分方便并且显而易见的, 对于铁磁相变,总的磁化就可以作为序参量,但是,在某些特殊情况下,选择一 个合适的序参量并不是那么简单。

早期量子相变的概念由 Sachdev^[33]在 1999 年引入。相比*T* > 0K 时的经典相 变,发生在同一个体系材料中,在*T* = 0K 处的相变主要是由量子效应决定。图 1.8 展示了在量子零界点附近*T* > 0K 的两种相图,在第一种情况下,相变发生在 *T* = 0K 处,一般实验上,在有限温度下观察不到任何实际的相变。

在第二种情况下,图 1.8 (b)中有一条T > 0的二级相变线,终止于量子临 界点 $g = g_c$,经典临界和量子临界的一些区别也被很好地展示出来。在临界相变 线附近, $\hbar\omega \ll k_B T$,可以用经典的二级相变理论很好地描述,通过调节 $|g - g_c|$ 和 T的值可以调节系统的状态,QCP可以作为有限温度下的相变在 $g = g_c$ 和T = 0

20



图 1.8 典型的量子相变示意图, (a) 有序只发生在 *T*=0, 虚线区域代表量子临界区 域, (b) 有序发生在有限温度下,属于二级相变,在量子临界点附近消失^[33]。

Figure 1.8 Schematic phase diagram of typical quantum phase transition. (a) order is only present at T = 0. The shaded area indicates the boundaries of the quantum critical region. (b) Order exists at finite temperature, which is second order transition terminating at the quantum critical point. ^[33]

反铁磁 QCP 遵循如下规律: 首先,在有限温度下存在一个连续相变,可以 通过调控非热学参数将相变压制到T = 0K;其次,在 g_c 附近一个确定的点,要表 现出比较强的量子涨落特征,例如,在实验上观测到的非费米液体行为;最后, 通过将有限温度下的行为外推到T = 0K 处,可以得到量子临界点部分性质,例 如,临界指数的标度行为,如表 1.2 所示^[34]

1.3.4 低温相图

一般情况下,相比改变温度诱导量子相变,改变体系哈密顿量中的非热参数则更加容易,这些参数对于不同的体系有多样的选择。对于 Josephson-junction 合金,这个参数可以选择为电荷能量(决定超导-绝缘体转变)^[35,36],高温超导材料中的掺杂(破坏反铁磁有序)^[37,40],量子霍尔材料中的磁场(控制量子霍尔效应平台之间的转移)^[41],稀土磁性半导体中的横向磁场(控制 Ising 自旋的变化)^[42],重费米子材料和过渡金属化合物中压力、磁场和化学掺杂(控制基态在有序和无序相之间转变)^[32,43]。

在大量的的强关联体系中,量子临界已经被广泛的研究,在这些体系中研究 最系统的就是反铁磁重费米子(AFM HF)金属。由于重费米子体系电子巨大的 有效质量,导致其费米能非常小,很容易受到外界参数的调控,当外界非热参数 改变时,近藤效应和 RKKY 相互作用强度发生变化,进而影响系统的基态。在 许多重费米子金属中都可以观察到明显的 QCP,例如,CeCu6-xAux 被掺杂调控 ^[44],CePd2Si2被压力调控^[45],YbRh2Si2^[46]和 YbAgGe^[47]被磁场调控,这些体系在 量子临界点附近的输运和热力学性质已经被广泛并且系统性地研究,Stewart 在 2001 年对量子临界的概念进行了系统地回顾,包含非费米液体行为。

1.3.5 非费米液体行为

非费米液体也称为"strange metal",用来描述不遵循费米液体行为的体系。它 们的行为对比如表 1.3 所示。最简单的非费米液体就是一维相互作用的费米子体

表 1.2 磁性相变中的临界指数,序参量为磁化强度 m, $t = |T-T_c|/T$, d 是空间维度^[34]。 Table 1.2 The critical exponent fot magnets, where the order parameter is magnetization m, $t = |T-T_c|/T$, d denoting space dimension.

	Exponent	Definition	Conditions
Specific heat	lpha	$C \propto t ^{-\alpha}$	$t \rightarrow 0 \ , H = 0$
Order parameter	eta	$m \propto (-t)^{\beta}$	$t \rightarrow 0$ from below $H=0$
Susceptibility	γ	$\chi \propto t ^{-\gamma}$	$t \rightarrow 0$, $H=0$
Critical isotherm	δ	$H\propto m ^{\delta}$	$t=0$, $H\rightarrow 0$
Correlation length	ν	$\xi \propto t ^{-\nu}$	$t \rightarrow 0$, $H=0$
Correlation function	η	$g(r) \propto r ^{-d+2-\eta}$	$t=0\ , H=0$
Dynamic	z	$ au_c \propto \xi^z$	$t \rightarrow 0$, $H=0$
系,即 Luttinger liquid^[48]。尽管 Luttinger liquids 在物理上与费米液体类似,但是由于一维尺度的限制,导致 Luttinger liquids 在动量相关的谱函数上缺少准粒子峰,自旋电荷分离和缺少自旋密度波。在有相互作用的一维体系中,必须利用非费米液体理论去描述,Luttinger liquids 是其中一种情况。

另一种更常见的非费米液体行为主要发生在二级相变的量子临界点附近,例 如重费米子量子临界,Mott 临界和高温铜基超导相变^[49]。基态存在的这种量子 相变可以利用尖锐形状的费米面去解释,当接近量子临界点时,尖锐的台阶消失, 费米面消失,体系变成非费米液体。理解非费米液体行为是凝聚态物理中非常重 要的问题,其中一个方法尝试处理费米液体边缘问题,进而理解量子临界点并且 推导标度关系。

表 1.3 典型的费米液体与非费米液体行为对比。

Figure 1.3	The contrast	of behavior	between	typical	Fermi	liauid	and non-	Fermi	liauid
				·) [* - • • • -					

费米液体行为	非费米液体行为
$\chi \propto const$	$S/T \propto \ln T$
$C_v: T+T^3\ln T$	$C/T \propto \ln T$
$ ho lpha T^2$	$\Delta \rho \propto T^n (1 \le n < 2)$
$R_{\rm H} \propto const$	
$\frac{1}{T_1} \propto T$	

1.4 重费米子化合物基本性质

在基态为费米液体的重费米子体系中,高温时,由于非相干近藤散射,电阻 随着温度的降低而增加,一直持续到相干温度,这种非相干的近藤散射并不会使 局域磁矩巡游化,磁矩在很大程度上保持较好的局域化,比较好的符合居里外斯 定律;低温时(在相干温度之下),由于近藤散射发生相干,导致f能级发生重 整化,f能级部分地展宽,因此,近藤散射消失,电阻开始随着温度降低而降低, 考虑到f电子巡游,磁化率开始明显地偏离居里外斯定律,最终达到饱和,由于 f 能带扩展到费米面上,导致态密度迅速增加,并且随着温度的降低,重整化程 度逐渐增加,态密度随着温度的降低不断地增加,对应的电子比热系数γ也不断 增加,在趋于零度时,达到饱和。

1.4.1 电阻率

重费米子化合物典型的电阻随温度变化曲线如图 1.9 所示,(a)早期几种典型重费米子化合物电阻随温度变化曲线,可以看到在这几种材料中近藤效应非常明显,在高温区,迅速增加,并且在 CeCu₂Si₂和 UBe₁₃中可以明显看到肩膀结构,起源于晶体场效应,在相干温度(电阻峰值处)以下,由于散射相干,电阻迅速降低。(b)在 3.6 GPa 下, Ce₂Ni₃Ge₅电阻率随温度的变化,在该体系中近藤效应并不算明显,可能是由于不同材料, c-f 杂化的强度不同导致的。(c) YbT₂Zn₂₀(T = Fe, Ru, Os, Co, Rh 和 Ir)随电阻率温度的变化,不扣除声子



图 1.9 典型的重费米子化合物(a)、Ce₂Ni₃Ge₅(3.6 GPa)(b)^[50]和 YbT₂Zn₂₀(T = Fe, Ru, Os, Co, Rh 和 Ir)(c)^[51]电阻率随温度的变化。

Figure 1.9 Temperature dependence of resistivity of typical heavy-fermion compounds (a), $Ce_2Ni_3Ge_5$ (3.6 GPa) (b) ^[50] and YbT_2Zn_20 (T = Fe, Ru, Os, Co, Rh and Ir) (c). ^[51]

散射,并不能看到明显的近藤行为,一般情况下,镜基化合物中的近藤效应相比 铈基化合物弱一些。

1.4.2 磁化率

重费米子化合物磁化率在高温时基本符合居里外斯定律如图 1.10 所示,在低温下,由于晶体场效应,磁化率开始偏离居里外斯定律,极低温下,由于近藤散射发生相干,局域f电子开始巡游化,磁化率一般会达到饱和。对于某些材料,成分略微区别会导致低温下的行为异常不同,例如,CeCu2Si2在低温下磁化率几乎不随温度变化大概为8×10⁻⁸ m³ mol⁻¹,比一般地金属中的大2-3个数量级,Cu的量会使磁化率行为在低温下有很大的区别:在超导转变之前CeCu2.2Si2的磁化率几乎是常数,而在零场下的磁化率有一个尖峰,随着磁场的增加,尖峰会被逐渐抹平^[52]。



图 1.10 CeCu₂Si₂ (a)、UBe₁₃ (b)和 UPt₃ (c)磁化率倒数随温度的变化, (d) YbT₂Zn₂₀ (T=Fe, Ru, Os 和 Rh)磁化率随温度的变化,插图是磁化率倒数随温度的变化^[51]。 Figure 1.10 The reversed magnetic susceptibility vs. temperature for CeCu₂Si₂ (a), UBe₁₃ (b) and UPt₃ (c). (d) The magnetic susceptibility as a function of temperature of YbT₂Zn₂₀ (T = Fe, Ru, Os and Rh).^[51]

1.4.3 低温比热

在低温下,一般金属材料的比热为 $C = \gamma T + \beta T^3$,这里 $\gamma T \approx \beta T^3$ 分别代表电 子比热和声子比热, γ 正比于费米面附近态密度, β 与声子态密度有关,低温下 $\gamma \approx \beta$ 几乎不随温度发生变化,C/T关于 T^2 的曲线是一条直线,截距为 γ ,斜率 为 β 。几种典型的重费米子化合物比热随温度变化如图 1.11 所示,图(a)表示 的是 CeAl₃和 CeCu₆比热随温度变化曲线,CeAl₃和 CeCu₆在低温下没有相变, 表现出典型的费米液体行为,电子比热系数 γ 随着温度的降低一直增加,在极低 温下,CeAl₃的 γ 慢慢达到饱和并且随后又降低一些,这可能与材料存在磁性杂 质有关。图(b)表示的是 CeCu₂Si₂的比热随温度变化曲线,在 20 K 以上,比较 好地符合 $\gamma T + \beta T^3$ 关系,拟合得到 γ 值约为十几 mJ mol⁻¹ K⁻²,与正常金属差不 多,在 20 K 以下开始偏离直线,尤其是 8 K 以下,由于 c-f 杂化,f电子开始巡 游化,导致有效质量迅速增加。(c)相比之下,重费米子化合物 UPt₃在低温下 的比热复杂一些,主要由三项构成,除了电子比热和声子比热外,还有一项与自 旋涨落有关,即 $C/T = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \ln T$ 。



图 1.11 CeAl₃、CeCu₆(a)^[1]、非超导 CeCu₂Si₂(b)^[2]和 UPt₃(c)^[11]在低温下 C/T 随 T² 变化曲线。

Figure 1.11 *C/T* as a function of T^2 at low temperature for CeAl₃, CeCu₆ (a)^[1], CeCu₂Si₂ (b)^[2] and UPt₃ (c). ^[11]

第2章 实验技术

2.1 样品合成方法

样品制备分为多晶合成与单晶合成,一般情况下,单晶生长相对于多晶生 长更为复杂和困难一些。多晶合成方法有固相反应、电弧熔炼和感应炉熔炼 等,单晶合成方法有 Czochralski、 Bridgeman、光学浮区炉、气相传输和助熔 剂法,类似于助熔剂法,一些低熔点水合物可以利用水热法合成。对于重费米 子化合物,由于属于金属间化合物,材料之间互熔性很好,多晶合成方法一般 选择固相反应和电弧熔炼,单晶合成方法一般选择助熔剂法,相比其他方法, 助熔剂法最为简便,这里主要介绍重费米子化合物中常用的几种合成方法。

2.1.1 固相反应

这是一种适应性非常广泛的多晶合成方法,无论金属材料,还是陶瓷材料都可以使用这种方法。将原材料按照化合物元素比例进行配比,通常将原材料充分研磨成粉末压片,然后将材料加热到1000-1500摄氏度,让原材料迅速反应,经过较长时间的退火,生成目标化合物。影响反应速率有许多因素,其中包括反应温度、压力、反应物结构性质、固体接触表面积、反应活性以及热力学平均自由程。

2.1.2 电弧熔炼

相比固相反应,电弧熔炼适用范围要小一些,只适用于原材料和目标材料是 金属性质的情况。这里需要说下电弧熔炼的原理,仪器如图 2.1 所示,样品放置 在铜坩埚中,并且用氩气反复冲洗几次密闭的腔体,之后将腔体内的氩气压力设 定为 0.7 个大气压,利用高压放电,将钨电极靠近铜坩埚但不接触,击穿氩气放 电产生电弧,利用电弧高温(通常可以达到 3000 多摄氏度)将原材料熔化至熔



图 2.1 电弧熔炼炉。 Figure 2.1 Arc-melted furnace.

融状态,瞬时针与逆时针交替贴近样品转动电极,使得样品充分混合均匀,一次 放电时间大概为几分钟,等样品冷却后,利用电极将样品翻个面,重新放电熔炼 五六次,保证样品充分混合均匀,一般情况下,简单材料基本都可以通过电弧熔 炼方法合成,并不需要进一步退火,但是对于多元化合物,熔炼之后并没有成相, 需要进一步的高温退火才能成相。相比固相反应,电弧熔炼有两点优势:一是简 单快捷,只需要两个小时就可以合成样品,二是温度高,特别适合一些高熔点的 材料。缺点也比较明显:一是不适合不导电材料,二是不适合有毒材料,例如砷, 三是不适合挥发性材料,例如磷。

2.1.3 助熔剂法

助熔剂法^[53]是合成单晶样品最为简便的一种方法,在金属间化合物和水合物中有着广泛的应用。助熔剂法是在高温溶液中生长单晶,首先将原材料按照合适的比例放入坩埚中,在放入适当量的助熔剂,如果原材料不能接触空气,需要将坩埚密封在石英管或钽管中,。保证在高温下将原材料充分溶解在助熔剂中,随后缓慢的降温,当达到合成材料的饱和度时,晶体就开始析出,缓慢的长大。一般情况下样品的合成周期为10天左右,高温退火过程并不需要人为操作,控

制器会比较严格的控温,所以该方法十分便捷,只有在配比以及封装样品需要两 个小时时间。助熔剂法优点有许多,例如,共熔和非共熔样品都可以生长,仪器 设备非常简单,样品生长周期相对较短,只需要很少的原材料。缺点主要有两点: 第一,有时候很难找到合适的助熔剂;第二,样品一般尺寸比较小,只有几个毫 米左右。助熔剂选择范围十分广阔,可以是金属单质(Ni,Fe,Cu,Sn,Bi等)、 共融合金(Fe-As,Al-Mg等)、氧化物(B2O3,Bi2O3等)、氢氧化物(KOH, NaOH等)和盐类(BaO,PbO,PbF2等)。助熔剂不需要很高的熔化温度,一 般 1000 摄氏度左右即可,在沸点与熔点之间,有一个很大的可控温区,可以比 较容易的分离样品与助熔剂,一般不会与反应物形成特别稳定的杂相等。考虑到 不同的助熔剂以及反应样品,坩埚材料的选取也是多种多样的,主要考虑两点: 第一,熔点要比反应温度高一些;第二,不能与反应物以及助熔剂发生反应,性 质要足够的稳定。常见坩埚材料的熔点以及最大退火温度如表 2.1 所示。由于坩 埚材料和样品以及助熔剂之间不能发生反应,结合它们的熔点,所以原材料与坩 埚之间有一定的选择性,如表 2.2 所示。排除助熔剂与材料之间的反应这个因素,

表 2.1 坩埚和管材料的最高退火温度以及熔点。

υ	1 01	
	T_{max} (°C)	$T_{melting}$ (°C)
borosilicate glass (Py	rrex) 515	820
gold	1013	1064
silica (quartz)	1200	1853
platinum	1720	1770
alumina (Al_2O_3)	1900	2072
zirconia (ZrO ₂)	2000	2700
magnesia (MgO)	2400	2852
tantalum	1400	3017

Table 2.1 The maximum annealing temperature and melting point of crucibles and tubes.

表 2.2 原材料与助熔剂和坩埚材料的适用性。

Table 2.2 Container and tube choices for different elements.

Elements	Container & tube choices
Alkali & alkaline-earth	metals Ta, steel
Al, Ga	Al ₂ O ₃ , MgO, BeO
Mg	MgO, Ta, graphite or steel
Cu, Ag, Au	graphite, MgO, Al ₂ O ₃ , Ta
Fe, Co, Ni	Al_2O_3 , ZrO_2
Zn, Cd, Hg	Al_2O_3
In	Al_2O_3 , Ta
Rare-earth metals	Ta, Mo, W, BeO
Bi, Sn	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , graphite
Sb	SiO ₂ , graphite

助熔剂的选择主要就是如何在比较低的温度下将原材料溶解,这里需要先了解一 些二元相图,以及其中的一些特殊点,如图 2.2 所示,(a)图中的蓝色点代表共 熔点,这是液体区域的最低温度,助熔剂与原材料的比例可以选在该点附近,这 样可以使用最低的温度将原材料熔化,降低实验难度,缩短实验周期。(b)相 比共熔点,图中蓝色箭头指的点刚好反过来,代表从均匀液体转变成均匀固相的

表 2.3 常用助熔剂的熔点以及适合的样品。

Table 2.3	The melting	point and	suitable	samples	for	different	flux
-----------	-------------	-----------	----------	---------	-----	-----------	------

助熔剂	Al	Ga	In	Sn, Pb	Sb	Zn	Bi	Cu
熔点/℃	660	30	157	232, 327	630	420	272	1085
适合样品	$\begin{array}{c} RB_4,\\ YbAlB_4,\\ RB_6,\\ RBe_{13},\\ RAl_3, TiB_2,\\ CeSi_{2-x} \end{array}$	RSb, R ₂ Pt ₄ Ga ₈	CeCu ₂ Ge ₂ , CeNi ₂ Ge ₂ , TyCu ₂ Si ₂	YbCu ₂ Si ₂ , TiNiSn, MnSnNi, RSb, RBiPt, RPbPt	RSb ₂ , U ₃ Sb ₄ Pt ₃ , PtSb ₂	InSb, GaSb, InAs, Si, Ge	UPt ₃ , PtMnSb, NiMnSb, UAl ₃ , GaP, ZnSiP ₂ , CdSiP ₂	$\begin{array}{c} RPh_4B_4,\\ RCu_2Si_2,\\ V_3Si, RIr_2,\\ UIr_3 \end{array}$

第2章 实验技术

最低点,该点所处的比例一般情况都是一种特定的化合物。(c)箭头所指的地 方代表包晶反应,随着温度的降低,通过该点时,液相将变成一个混合物固相和 另一种组分液相。(d)绿色箭头指的是固液边界线,在这个线的比例区域,随 着温度降低可以生成对应的 BaAg2 和 BaAg 这两个相。了解二元相图,基本上就 已经理解助熔剂法的原理,助熔剂主要有两点作用:第一,降低反应物熔点,在 较低的温度下将原材料溶解;第二,降温过程,由于目标材料溶解度随着温度降 低而降低,达到饱和之后析出。常见的一些助熔剂熔点以及适合样品如表 2.3 所 示。



Figure 2.2 Typical binary phase diagram.

2.2 表征方法

最常用的表征方法就是 X 射线衍射,利用 Cu 的 K_α放射源产的 X 射线在室 温下就行 X 射线衍射测量,用来确定晶体结构、晶格参数以及检测杂相。X 射线 衍射图像非常清楚地表明我们利用助熔剂法长出的单晶质量非常的好,没有其他 杂相被检测到。

2.3 样品的加工与测量

一般情况下,实验制备的单晶或多晶样品形状不规则,输运测量对样品的形状有一定要求,一般长条状,长宽比约为3:1,霍尔要求样品要足够薄,对于重费米子这类金属样品,一般不要超过0.2 mm,热输运测量要求则更高一些,也要求样品时长条状,尺寸不能低于2 mm,前后两个侧面尽量平整,保证热接触良好。这需要对样品进行精细切割,使样品尺寸与形状符合测量要求,通常使用金刚石线切割机和圆片切割机对样品进行处理,如图2.3 所示。



图 2.3 (a) 线切割机, (b) 圆片切割机。 Figure 2.3 (a) Wire cutting machine. (b) Circular cutting machine.

2.3.1 电阻与霍尔测量

纵向电阻与横向电阻(霍尔)可以统称为电输运测量,样品接线如图 2.4 所示,电阻一般采用四电极法测量,通常使用 20 μm 铂丝,外侧两根电极线是电流



图 2.4 (a) 电阻四电极法接线, (b) 霍尔接线。 Figure 2.4 Four-electrode measuring method for resistivity (a) and hall resistivity (b).

线,里面的两根电极线是电压线,可以比较好的排除接触电阻的影响,铂电极的 连接一般有两种方法,一种是利用银胶,另一种方法是使用点焊机进行焊接。两 种方法各有优缺点,使用银胶粘非常方便快捷,但是接触电阻比较大,一般情况 下有几个欧姆,点焊的接触电阻比较小,只有 0.1 欧姆左右,只适用导电比较好 的材料,半导体材料不能使用。电输运的测量条件为 0 - 14 T 的磁场以及 0.02 -400 K 的温度范围,2 K 以上的电阻测量主要利用物理性质测量系统(PPMS), 一般使用银胶粘电极,接触电阻在 2 K 以上的产热可以忽略不计,由于重费米子 材料大部分都是金属,一般测量电流范围大概是 10 μA 到 1 mA。2 K 以下的电 阻主要在牛津生产的 ³He-⁴He 稀释制冷机中测量,利用 Lakeshore 公司生产的 370 交流电阻桥测量电阻,频率一般为 17 Hz,由于在极低温下,接触电阻的产热不 能忽略不计,所以电极一般选择点焊机焊接,保证接触电阻产热足够小,一般电 流设置也比较低: 3.16 μA 到 316 μA。霍尔的测量与电阻基本一致,只有两点不 同,一是电压测量点在样品非常对称的两侧,二是霍尔需要测量正负场数据,扣 除横向电阻的影响。

2.3.2 磁化测量

磁化率的测量主要用来表征样品的磁学性质,由于重费米子材料一般都带有 局域磁矩,所以磁化率是样品非常重要的一个性质,可以判断材料有效磁矩的大 小、是否存在相变以及晶体场效应的大小。

2.3.2.1 直流磁化率

直流磁化主要是通过振动样品磁强计(VSM)来测量,磁场可以达到 7 T, 温度范围从 1.8 K 到 350 K,一般情况下,磁化率在 0.1 T 的外磁场下测量,根据 样品的大小来判读使用石英杆或铜杆来固定样品,由于是振动测量磁化率,衬底 必须非常均匀。

2.3.2.2 交流磁化率

交流磁化率的测量需要一台锁相放大器,测量装置主要由初级线圈、次级线 圈和补偿线圈嵌套构成,样品放在次级线圈之中,如图 2.5 所示,锁相放大器输



图 2.5 自制的交流磁化率装置。 Figure 2.5 Home-made device of ac magnetic susceptibility.

出交流信号,外接一个 1 K Ω 的保护电阻,同时使输入电流比较恒定,与初级线 圈相连,初级线圈中产生了一个随着输入信号变化的交变磁场,由于次级线圈和 补偿线圈大小、形状和匝数完全一样,产生的感应电压刚好抵消,样品感受到外 磁场,其中的磁矩随着外磁场的变化转动,会在次级线圈中产生一个样品磁矩的 信号,由锁相放大器输入端测量,对应的信号与交流磁化率的实部成正比 $\chi' = dM'_{dH}$,在零磁场下,交流磁化率实部与直流磁化率是一致的, $dM'_{dH} = M'_{H}$,交流磁化率的虚部 χ' 对应着能量的损耗,会在相变温度出现一 个能量吸收峰。相比直流磁化率,交流磁化率具有很多优点,第一,交流磁化率 的设备非常简单,成本很低,第二,交流磁场非常小,只有十几个高斯,可以准

确地测量固体精细结构,第三,由于交流磁化率测量的是 dM/dH,所以比较好地 反应磁化曲线随着外场的变化,第四,由于交流磁化率不涉及样品振动,可以在 极低温下测量。当然,交流磁化率的缺点也很明显,分辨率没有直流磁化率高。

2.3.3 比热测量

比热主要是利用物理性质测量系统(PPMS)中的热弛豫方法测量,使用低 温导热脂将样品固定在 puck 的样品平台上,如图 2.6 所示,支撑与测量线连接



图 2.6 PPMS 比热 puck 样品台示意图。 Figure 2.6 Schematic diagram of specific heat sample table of PPMS.

着样品平台与 puck, heater 的加热功率以及时间需要综合考虑特征温度 τ 来判断。 一旦 heater 停止加热,由于平台温度比 puck 温度高,样品将会驰豫一段时间最 后与 puck 温度一致,样品的弛豫时间为 τ ,支撑线的热导为 K_w ,因此可以得到

$$\tau = \frac{C_{total}}{K_{w}} \tag{2.1}$$

弛豫时间 *τ* 可以通过测量温度时间驰豫曲线, 拟合指数衰减规律得到, 进而可以得到总的比热, 扣除 puck 的比热即可得到样品的比热。

上文的分析只考虑最简单的情况,样品与平台的热接触良好,可以认为温度一致,当成一个整体来处理。但是,很多情况下,由于样品是单晶且形状规则,

样品与平台的热接触较差,温度不均匀,不能当成一个整体来处理,此时就需要 考虑双 τ 模型,需要引入两个驰豫时间 τ_1 和 τ_2 , τ_1 代表 puck 与平台之间的弛豫 时间, τ_2 代表样品与平台之间的驰豫时间,建立两个热驰豫方程,联立求解就可 以得到样品的比热。

2.3.4 热输运测量

热输运测量主要包括热导率、热电势以及能斯特系数的测量,由于要测量样 品的温差,所以需要两个温度计通过铜条或者热电偶的两端与样品形成良好的热 接触,这就要求样品足够长,保证良好的热接触同时维持比较大的温差,能够形 成稳定的热流。对于多晶样品,由于尺寸比较大,直接使用 PPMS 自带的 puck 以及测量系统去测量其热导率和热电势,如图 2.7 所示,用银胶将两根细铜条粘 在长条状样品上方,再将一根细铜条以及另一根较宽的铜条粘在样品的下方,上 面两根铜条与温度计相连,下面一根细铜条与加热器相连,较宽的铜条固定在冷 端,实际测量过程中,加热器加热一段时间,样品温度升高,温度计测量得出温 差,电压表测出电压,即可得到热电势*S* = *U*/*ΔT*,由于真空环境绝热,热量只 能通过样品流向冷端,通过加热器的功率以及样品温差就可得出热导率。对于单 晶样品,由于样品尺寸一般比较小,不能使用 PPMS 自带的系统测量,我们利用 自制的热电测量 puck 在 PPMS 杜瓦中测量,如图 2.8 所示,唯一的区别就是利



图 2.7 PPMS 热电 puck。 Figure 2.7 Thermoelectric puck of PPMS.



图 2.8 自制热电 puck。 Figure 2.8 Homemade thermoelectric puck.

用热电偶来代替两个温度计测量温差,同时,在样品侧面接两根电压线测量能斯 特系数。

2.4 低温物理基础知识

热力学上常见的制冷方法有等熵膨胀制冷、等焓膨胀制冷以及绝热去磁制冷,利用这些方法,物理学家们将温度一步一步的降低,最终能达到10⁻⁵K,如图2.9





Figure 2.9 Historical development of refrigeration.

表 2.4 液体 ³He 和 ⁴He 基本性质。

	$^{3}\mathrm{He}$	$^{4}\mathrm{He}$
Boiling point, $T_{\rm b}$ (K)	3.19	4.21
Critical temperature, $T_{\rm c}$ (K)	3.32	5.20
Maximum superfluid transition temperature, $T_{\rm c}$ (K)	0.0025	2.1768
Density ^a , ρ (g cm ⁻³)	0.082	0.1451
Classical molar volume ^a , $V_{\rm m} ({\rm cm}^3 {\rm mol}^{-1})$	12	12
Actual molar volume ^a , $V_{\rm m} \ ({\rm cm}^3 {\rm mol}^{-1})$	36.84	27.58
Melting pressure ^b , $P_{\rm m}$ (bar)	34.39	25.36
Minimum melting pressure, $P_{\rm m}$ (bar)	29.31	25.32
Gas-to-liquid volume ratio ^c	662	866

Table 2.4 Properties of liquid helium.

^aAt saturated vapour pressure and T = 0 K.

^bAt T = 0 K.

^cLiquid at 1 K, NTP gas (300 K, 1 bar).

所示。在凝聚态物理中,一般的研究只需要达到 10⁻² K 即可,这里主要利用 ³He 和 ⁴He 这两种低温气体,氦气属于稀有惰性气体,大气中的含量约为 0.0005%,并且 ³He/⁴He 为 1.4×10⁻⁶, ⁴He 主要来自天然气,一般含量为 0.01-0.03%,极少 天然气井中 ⁴He 含量比较高,可达 8-9%。³He 只能来源于核衰变,价格非常昂



图 2.10 (a) ⁴He 的温度压力相图 (b) ³He 的温度压力相图。 Figure 2.10 Temperature-pressure phase diagram of ⁴He (a) and ³He (b).

贵,液氦的性质如表 2.4 所示,低温相图如图 2.10 所示,用真空泵对装有低温液体的容器抽气即可得到 2 K 以下的低温,最低可以将温度降低至 1K,获得更低温度的不利因素有两点:第一,⁴He 的蒸气压很低;第二,⁴He 超流后形成爬行氦膜的现象,厚度约为 30 nm 的氦膜沿着容器壁向上爬行,在温度高的地方蒸发,限制了抽速,并且这种蒸发随着 He II 温度的降低而迅速增大。获得 1 K 以下温度最简单的方法是减压液体 ³He,极限可以降低到 0.2 K,一般为 0.3 K,相比减压液体 ⁴He,减压液体 ³He 主要有两点优势:第一,在相同的温度下 ³He 的饱和蒸气压比 ⁴He 高的多;第二,³He 没有 ⁴He 超流爬行膜引起的附加蒸发和漏热,也不需要加限制膜流的小孔。

为了降温到更低的温度, 传统的减压制冷已经无法满足低温需求, 1951年, H. London 提出使用 ³He/⁴He 混合液来制冷的思路, 随后他们仔细研究了混合液 的热力学性质, 提出了 1 K 以下降温的详细建议, 1964年, P. Das 等人做出了第 一个稀释制冷机。³He-⁴He 的低温相图如图 2.11 所示, 当 *T* < 0.87 K 时, 混合液 将发生相分离, 上层是较轻的富 ³He 液体, 下层是较重的富 ⁴He 液体, 他们之间 有清晰的界面, 实验和理论计算都表明, 稀相中 ³He 的摩尔焓大于浓相中 ³He 的 摩尔焓, 所以当 ³He 原子穿过相界面从浓相进入稀相时要吸收热量, 从而产生制



图 2.11 ³He-⁴He 极低温相图。

Figure 2.11 Phase diagram of ³He-⁴He at low temperature.

冷效应。从某种意义上讲,该过程可以类比于液体的蒸发,只是"液体"(浓相)和"气体"上下倒置了。实验所用的稀释制冷机如图 2.12 所示。



图 2.12 稀释制冷机。 Figure 2.12 Dilution refrigerator system.

第3章 重费米子半导体 CeRu₂Al₁₀ 异常热输运研究

CeRu2Al10 最早由 A. M. Strydom 在 2009 年报道其物理性质^[54],发现它属于 重费米子半导体,并且在半导体相区域 *T*₀ =27 K 发生反常相变,进入一个新奇 的有序相,随后引起了广泛的关注^[55,56],但是,目前关于相变的机制以及有序相 内的序参量并有没有形成统一的认识。

3.1 研究背景

A. M. Strydom 认为 CeRu₂Al₁₀ 在 *T*₀ =27 K 处的相变可能是反铁磁相变,主要依据其磁化率随温度变化曲线中在 *T*₀ 附近存在一个尖峰。但这与 RKKY 相互作用矛盾,RKKY 相互作用与磁矩之间的距离的三次方成反比,当磁矩之间的距离比较远时,RKKY 就会非常的弱,以至于可以忽略不计,在 CeRu₂Al₁₀中,Ce 原子之间的距离为 5.2Å,RKKY 作用非常弱,很难形成的磁有序,即使可以,按照 de Gennes Scaling,相变温度也非常低,不可能达到 27 K。

 μ SR 和中子散射实验已经表明 Ce 原子存在长程、共线的反铁磁有序,但是 有效磁矩只有 0.34 - 0.42 μ_{B} ,小磁矩之间形成的交换相互作用很难形成 27 K 这 么高温度的磁性相变,且磁矩方向排列 (c 轴)并不是易磁化轴方向^[56-58]。显然, 磁有序的微观起源与传统的 RKKY 作用相矛盾,因此,该相变很可能不是单纯 的磁性相变,磁性可能属于其他相变的伴随效应。

CeRu₂Al₁₀的输运性质也十分反常,例如,在相变温度 T_0 以上,电阻率 $\rho(T)$ 随着温度的降低按照指数规律迅速增加,表现出明显的半导体行为,暗示在费米面附近打开了一个能隙,并且这个能隙几乎要占据整个费米面,在相变温度以下却表现出金属行为。尽管电输运在相变温度 T_0 附近的行为非常的奇异,但是我们并不能从这种反常的行为中分析出相变可能的机制。在相变温度 T_0 附近很大的温度区间内并没有观察到明显的磁电阻,可能由于近藤效应,电阻率对于磁性的变化并不敏感。相反,很多电阻率上不敏感的机制,却会在热导率上有非常明显的表现,不同于电输运,热输运的载流子不一定是电子,可以是其他任何携带

自由度的准粒子,热导率在某些情况下能够更加准确地反映复杂的机制。另外, 热电势 S(T) 和 $\kappa(T)$ 曲线在相变温度 T_0 以下相对应地出现一些额外的峰^[54, 59]

因此,我们仔细研究了 CeRu₂Al₁₀ 在变温变场条件下的热导率、热电势和能 斯特的行为。热电势 *S*(*T*)和能斯特系数 *κ*(*T*)与热导率不同,并不属于单纯输运 量,它们与材料的费米面附近能带结构也密切相关,研究它们在低温下的行为可 以从侧面反映费米面的信息。

3.2 CeRu2Al10的基本性质

CeRu₂Al₁₀ 具有 YbFe₂Al₁₀-型(正交,空间群 Cmcm, No. 63)的晶体结构, 通过我们自己 XRD 数据可以得到晶格参数为a = 9.1254Å,b = 10.2791Å和 c = 9.1876Å,与文献比较一致。CeRu₂Al₁₀以及非磁性的对应化合物 LaRu₂Al₁₀ 的多晶由电弧熔炼按照其化学配比合成,随后需要在 800℃退火一周^[54],单晶样 品可以利用 Al 做自助熔剂合成^[55]。由于热输运的测量对样品尺寸有一定要求, 并且 CeRu₂Al₁₀硬度不高很脆,所以实际测量我们选择使用多晶样品,利用圆片 切割机将样品尺寸切割成 $0.5 \times 2 \times 5$ mm³,热输运的测量主要使用我们自制的热 电输运 puck,详细的描述参考 Ref. [60]。

电输运的实验结果如图 3.1 所示, (a)图主要是在与电流方向垂直的不同磁场下电阻率 $\rho(T)$ 曲线、电阻对温度的导数 d ρ /dT 以及磁电阻 MR(T)。实验结果与之前的报道^[54, 55]比较一致,电阻率曲线在相变温度 T_0 以下 22 K 处存在一个明显的尖峰,然而,相变温度却是由电阻率对温度导数和磁电阻中的极小值来确定。在相变温度以上磁电阻的值是负的,在相变温度以下,随着的温度降低,磁电阻值迅速增加表现为正值。结合近藤效应以及相变的特点,磁电阻的行为还是比较容易理解的,在相变温度以上,电阻随温度减低而一直增加是由于近藤散射,然而由于磁场对近藤效应有抑制作用,所以表现出负的磁电阻行为;在相变温度以下,绝大部分费米面打开能隙,只剩下很少的一部分载流子,这部分载流子的有效质量比较小,所以能够产生较大的正的磁电阻。

在稍高于相变温度 T_0 处费米面上打开了一个能隙,大约占据费米面 90%的 比例^[61,62],然而,在这种情况下,电阻率 $\rho(T)$ 从相变温度 T_0 以上的半导体行为变

成有序相内的金属行为十分的反常。有趣的是这种反常行为在某些方面与 URu₂Si₂的 *ρ*(*T*)曲线比较类似,进入隐藏序相内,随着温度的降低,URu₂Si₂的 电阻率 *ρ*(*T*)达到一个峰值,并且变得更加具有金属行为^[63],尽管在绝大部分费 米面附近已经打开了能隙。这两种化合物中观察到的共同特点很明显均与有序相 内的较大霍尔迁移率[图 3.1 (b)]有关,与有序相内比较大的、正的磁电阻行为



图 3.1 (a) 在与电流方向垂直的不同磁场下电阻率 $\rho(T)$ 曲线, 8 T 磁场下的磁电 阻 MR_{8T} = ($\rho_{8T} - \rho_{0T}$)/ ρ_{0T} 和零场下电阻率的微分曲线, (b) 霍尔迁移率 μ_{H} 随温度 的变化。

Figure 3.1 (a) Electrical resistivity $\rho(T)$ curves for different magnitic field applied perpendicular to electrical current, the magnetoresistance MR_{8T} = $(\rho_{8T} - \rho_{0T})/\rho_{0T}$, and the derivative of ρ with respect to *T* for *B* = 0 T. (b)Temperature dependence of Hall mobility $\mu_{\rm H}$.



图 3.2 磁化率随温度变化曲线,插图代表磁化率倒数关于温度的曲线^[56]。 Figure 3.2 *T* dependence of magnetic susceptibility of CeRu₂Al₁₀. The inset shows the inverse magnetic susceptibility as a function of the temperature.^[56]

一致。从 T_0 到 80 K 的温度区间内,电阻率 $\rho(T)$ 比较好的符合半导体热激发模型, 拟合可以得到比较小的能隙 $E_g = 46$ K,与 NMR^[61]和红外光谱^[62]估算得到的值比 较接近。

图 3.2 表示 CeRu₂Al₁₀ 沿不同轴的磁化率 χ 随温度变化的曲线^[56],其中磁场为 1 T,易磁化轴与难磁化轴方向分别为 a 轴和 b 轴,显然各向异性比较大,这 与 c-f 杂化的各向异性有关。插图显示是磁化率倒数 χ^{-1} 随温度变化曲线,显然 a 轴和 c 轴方向比较好的符合居里外斯定律,b 轴方向明显的偏离居里外斯定律,并且在 250 K 附近有一个比较凸的极小值,表明这个方向晶体场劈裂比较强,对 a 轴方向拟合可以得到有效磁矩 μ_{eff} 约为 3.01 μ_{B} ,理想 Ce 原子的有效磁矩为 2.54 μ_{B} ,可以确定 Ru 在 CeRu₂Al₁₀ 中并不表现出磁性,较大的有效磁矩可能与样品存在一些其他磁性杂质有关,低温下磁化率的上翘可以进一步说明磁性杂质的存在。在 27 K 处的尖峰表明在该温度下的相变可能是反铁磁相变,需要结合其他实验给出更有说服力的证据。



图 3.3 沿各个轴向的 M-H 曲线, H*在图中用箭头指出, 在(c) 插图代表 dM /dH 随外磁场的变化[56]。

Figure 3.3 *M*–*H* curves of CeRu₂Al₁₀ for different axes. H^* is indicated by arrows. The inset of (c) expresses d*M*/d*H* for different temperatures.^[56]

图 3.3 (a-c) 表示 CeRu₂Al₁₀ 在各个轴向的 *M*-*H* 曲线^[56]。当磁场沿着 *a* 轴方向时, *M*-*H* 曲线基本是线性的,并且几乎不受温度的影响。当磁场方向沿着 *b* 轴时, *M*-*H* 曲线整体表现为比较凸的曲线,然而在比较高的温度下却表现出线性行为,低温下比较凸的 *M*-*H* 曲线归因于可能存在一些磁性杂质。当磁场方向沿着*c* 轴时,*M*-*H* 曲线非常的复杂,温度较高时,表现为随 *H* 线性增加行为,然而随着温度降低到 2 K,可以在 4 T 左右发现一个转折点,*M*-*H* 曲线上的反常转折点与变磁相变或者自旋翻转过程十分类似,可以将该点定义为 *H**,代表 d*M*/d*H* (插图)曲线上峰值的位置。*H**附近的反常在 T=10 K 时表现的最为突出,与 d*M*/d*H* 曲线一致,在 d*M*/d*H* 曲线中,T = 10 K 时,对应的峰值最高。磁场在 2 T 以下时,*M*-*H* 基本表现为线性行为,意味着磁性杂质影响很小,温度对线性行为没有明显影响。尽管 *M*-*H* 在磁场沿着 *c* 轴方向非常的异常,但是在 *a* 和 *b* 两个方向

上并没有观察到异常,对于磁场沿着 *a* 轴方向时,在 1.4 K 将磁场一直增加到 14.5 T 也没有观察到反常现象,因此,这种反常现象属于 *c* 轴的特有性质。

 μ SR 实验数据^[57]比较支持在 CeRu₂Al₁₀ 中存在长程的磁有序。一般情况下, μ 介子的自旋驰豫过程与材料中的磁性有很大的关系,在磁有序相内, μ 介子的 自旋极化将会产生进动,进动的频率正比于有序的磁矩,在 CeRu₂Al₁₀ 的有序温 度 T_0 以上时, μ SR 谱[图 3.4 (a) 上图]可以用如下公式拟合

$$G_z(t) = A_0 G_z^{KT}(t) \exp(-\lambda t) + A_{bck}$$
(3.1)



图 3.4 (a) 上图表示在 30 K 时 μ 介子的退极化谱,实线是利用最小二乘法用方程 (3.1) 拟合得到,下图表示在相变温度以下[*T*=1.4 (蓝色)、10.8 (红色)和 23.0 K (黑色)] μ 介子的退极化谱,插图表示在 2 μS 以下的放大图。(b) 上图和下图分别表示内磁场 和 μ 介子的退极化率随温度变化的曲线^[57]。

Figure 3.4 (a) The muon depolarization spectrum at 30 K (upper graph). The line shows a least-squares fit to the data by Eq. (3.1). The muon depolarization spectra (lower graph) of different temperatures [namely, 1.4 K (blue) squares, 10.8 K (red) triangles, and 23.0 K (black) circles]. The same data at shorter times (inset). (b) The internal field (upper graph) and the muon depolarization rate (lower graph) as a fuction of temperature. ^[57]

这里 $G_z^{KT}(t)$ 代表原子核磁矩对 μ 介子散射形成的退极化谱, λ 是驰豫速率, 与 电子自旋涨落的动力学过程有关。在相变温度附近, λ 有略微的增加, 但是, Δ 几乎不随温度变化。 λ 的增加表明系统进入一个磁有序相, 随着温度的降低, μ SR 谱清晰地展现出相干振荡的存在, 下图以及插图中的数据表明至少存在两种频率 的振荡, 可以很好地使用下面公式拟合, 如图 3.4 (a) 下图所示

$$G_{z}(t) = \sum_{i=1}^{2} A_{o,i} \exp(-\sigma_{i}^{2} t^{2}/2) \cos(\gamma_{\mu} B_{i} t + \varphi) + A_{r,i} \exp(-\lambda_{i} t) + A_{bck}$$
(3.2)

这里 B_i 指内磁场, σ_i 指退极化速率, λ_i 指沿 z 轴方向的自旋涨落, ρ 代表振荡的 相位, A_{bck} 代表背底信号,由相变温度以上的谱来决定,对于所有的拟合都是固 定的。图 3.4 (b) 表示内场和退极化速率随温度变化曲线。这些结果清晰地指出 在 27 K 以下, μ SR 谱中存在明显的进动,进一步,通过检测振荡部分的振幅, 可以推论出样品完全地磁有序化。在 27 K 以下,两个频率对应的内场都迅速的 增加,随后在 20 K 左右存在一个凸峰,5 到 12 K 之间存在一个平台,在 5 K 以 下,又观察到明显的下降。类似于内场,退极化率在 20 K 附近也存在一个较宽 的峰,非常有趣的是在 12 K 附近观察到一个尖峰,与(101)中子散射磁场峰的 积分强度随温度的变化特点(图 3.5)比较一致,可能存在一个额外的相变。

在相变温度 T_0 以上,中子粉末散射图像与 *Cmcm* 的对称性一致^[57]。通过精修数据的分析,可以得到 30 K 的晶格参数为a = 9.1322Å,b = 10.2906Å 和 c = 9.1948Å。在 T_0 以下,出现了沿着 K = (1,0,0) 传播方向一系列新的反射,这些反射只出现在动量转移(Q) 比较小的区域,在高 Q 区域没有观察到明显的变化。通过对比 1.5 K 和 30 K 散射图像的差别,可以在 d spacing > 3 Å 区域得到 7 个峰,如图 3.5 (b) 所示。在低 Q 区域随着温度的降低,背底信号也在逐渐降低,与相变温度 T_0 以下出现的超晶格反射一致,在超晶格散射峰(101) 和背底信号的积分强度随温度变化的图像中,表现地更为明显,如图 3.5 (a) 左图 所示。对中子散射数据进行仔细分析可以得到在 1.5 K Ce 原子的有效磁矩约为 0.34 μ_B ,可能的磁矩排布如图 3.5 (c) 所示,在 12 K 出现的异常表明可能存在

另一个相变, 需要对单晶样品进行仔细测量来确认这一点, 另外, 在 μSR 结果中 也存在类似的异常。

在*T*₀处相变的机制存在另一种解释,在各种文献中经常提到: Ce 原子形成 二聚体,在*T*₀处发生自旋皮尔斯相变^[56],形成一种自旋单态,打开自旋能隙的同 时伴随着结构的略微变化。中子实验并不支持这种模型,首先,定性地,这种超



图 3.5(a) 左图表示沿(101) 反射的积分强度以及背底信号随温度变化的曲线。 右图表示在 1.5 K 和 13 K 低 *Q* 值的区域散射图像的收集。(b) 在 1.5 K 下,中 子粉末散射图像的 Rietveld 精修,插图表示单纯磁性散射的精修数据,通过对 比 1.5 K 和 13 K 的数据得到。(c) 沿 bc 面投影的磁性结构示意图^[57]。

Figure 3.5 (a) Temperature dependences of integrated intensity of the (101) reflection and the background (left panel). A low-Q region of two diffraction patterns collected at T = 1.5 K and T = 30 K (right panel). (b) Rietveld refinement of the neutron powderdiffraction pattern at 1.5 K. The inset indicates the refinement of the pure magnetic scattering, obtained by taking the difference between data sets at 1.5 and 30 K. (c)The schematic magnetic structure of CeRu₂Al₁₀ projected onto the (bc) plane. ^[57] 晶格在中子散射中一般会出现高动量转移的峰,并且不会受到磁性结构因子的影响,另外,在低温下,强度不会受到高温参数影响而衰减。第二,定量的分析可以排除晶格畸变,在具有Y对称性点的晶系中,能够符合实验观察到的超晶格反射只有*Pmmn*,关于这个对称性不约束的精修是不稳定的,因此,需要引入对称性的原子位置偏移。对于晶胞里面的原子(Ce,Ru和Al),关于Y₄-对称性,总共有11种模可以作为从*Cmcm*转变到*Pmmn*偏移相变的序参量。在精修过程中,尝试独立地引入或者联合引入几种模,然而,却不能对实验观察到的超晶格峰给出合理的解释,可以排除自旋皮尔斯相变这种机制,当然,也要考虑测量精细程度的影响,因此,还需要分辨率更高的中子散射实验来验证这一点。

3.3 实验结果与讨论

我们主要讨论 CeRu2Alio 在磁场下的热输运,专门研究有序相温度以下热导率上出现额外的峰在外加磁场下的抑制行为,这点与典型的重费米子化合物URu2Si2十分类似,在温度 Th=17.5 K 处进入隐藏序^[64,65],在相变温度 Th以下,热导率的增加主要归因于相关散射中心的冻结,然而,考虑相变以下热导率随磁场比较强依赖关系,这种看法是有问题的。与此同时,很多关于声子动力学的实验逐渐地展开,例如,非弹性 X 射线测量^[66],实验结果表明声学声子的色散关系和寿命在进入隐藏序前后并没有发生明显的变化,显然,将相变温度 Th 以下热导率的增加归因于声子是不合适的。我们得到的 CeRu2Alio 热导率在磁场下行为与 URu2Si2 的行为非常的相似,但是我们认为相变温度以下磁性热激发是诱导热导率增加的主要原因。除了热输运以外,电阻、热电势和能斯特系数行为也与URu2Si2 十分类似,它们在相变前后为不同特征都可以归结于相变前后异常不同的电荷动力学过程。

3.3.1 CeRu2Al10 热导率在磁场下的行为

图 3.6 表示在不同磁场下 CeRu₂Al₁₀ 热导率随温度变化曲线。在 20 K 和 50 K 分别存在两个峰,刚好被 T₀ 处比较尖锐的谷分离,这些特点已经在多晶和单晶的数据中报道过^[54,67],在 CeOs₂Al₁₀中也有类似的行为^[68]。不考虑磁性贡献的情况下,热导率可以写成声子热导率和电子热导率之和, $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ 。电子热导

率可以简单地由 Wiedemann-Franz (WF) 定律推算出, $\kappa_{ep}/T = L_0$, L_0 称为洛伦兹 常数,可以表达为 $L_0 = \frac{\pi^2}{3} (\frac{k_B}{2})^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W} \Omega \text{K}^{-2}$ 。由于 CeRu₂Al₁₀ 的电阻 比较大,在 100 K 以下推算的电子热导率可以忽略不计,对于相变以下比较复杂 的热导率起源,可以完全排除电子部分的影响。

为了解释 κ(T)曲线上双峰结构的起源,先研究非磁性对应化合物 LaRu2Al10 的热导率是很有必要的,扣除电子部分而得到的声子热导率 κ_{ph}(T),如图 3.6 所 示,CeRu2Al10 总的热导率与 LaRu2Al10 扣除电子部分声子热导率行为十分类似, 都在 40-50 K 存在一个峰值,这是晶体中声子热导率曲线的一般特征。另外,作 为对比,单晶 CeFe2Al10 热导率曲线(沿着 a 轴方向^[69])也展示在图 3.6 中,由



图 3.6 在不同磁场下热导率随温度的变化。实线代表非磁性类似化合物 LaRu₂Al₁₀的声子热导率,点线代表单晶 CeFe₂Al₁₀沿着热导率最大方向(a 轴)的热导率,虚 线代表不考虑相变温度以下额外热导率贡献,外推得到的 CeRu₂Al₁₀ 热导率。在磁 场下,额外的热导率将会被抑制。

Figure 3.6 Thermal conductivity $\kappa(T)$ measured in different magnetic fields. The solid line represents the phononic thermal conductivity κ_{ph} of the nonmagnetic analog LaRu₂Al₁₀ and the dotted curve $\kappa(T)$ of single-crystalline CeFe₂Al₁₀ along the most heat-conductive direction (a axis). The dashed curve at temperatures below T_0 is an extrapolation of the measured κ for CeRu₂Al₁₀, ignoring the excess contribution below T_0 and following essentially the same T dependence of κ_{ph} of LaRu₂Al₁₀. By applying magnetic field, the excess heat conductance below T_0 is significantly reduced. 于电子与局域f电子之间比较强的杂化作用,形成了非磁性的半导体基态,因此, 热导率主要由声子热导率来贡献,与LaRu₂Al₁₀的声子热导率非常类似,值稍微 偏小一点。这些特点表明在 CeRu₂Al₁₀中 50 K 热导率峰值主要是由声子导致的, 然而,相变温度以下的峰存在着其他机制。在相变温度以下,CeRu₂Al₁₀ 声子部 分热导率可以认为与LaRu₂Al₁₀声子部分热导率随温度的变化关系类似,可以将 CeRu₂Al₁₀的声子热导率从相变温度 *T*₀外推到 2 K (图 3.6 中的虚线),在 *T*₀以 下多余的热导率标记为 κ_m,通过热导率的测量值与估算的声子热导率做差得到, 如图 3.7 所示,相比声子热导率, κ_m的贡献是不能忽略的。

通过外磁场,可以进一步证明 κ_m 起源于奇异的磁性相变而非晶格地畸变。 当 $T > T_0$ 时, κ_m 几乎不随磁场变化,当进入有序相后, κ_m 受到磁场比较强的抑制作用。通过零场下热导率与磁场下热导率的差值, $\Delta \kappa = \kappa_{0T} - \kappa_B$,可以清楚地将磁场的抑制作用展现出来,如图 3.7 所示。在 T_0 以下 $\Delta \kappa$ 的突然增加以及较强



图 3.7 在有序相内额外热导率 κ_m 以及零场下热导率与磁场下热导率的差值, $\Delta \kappa = \kappa_{0T} - \kappa_B$, 随温度变化曲线, 这里 $\Delta \kappa$ 只出现在有序相内并且与磁场有密切关系。 Figure 3.7 The excess thermal conductivity κ_m in the ordered phase and its suppression in magnetic field, denoted as the difference of thermal conductivity measured in zero and applied magnetic fields, i.e., $\Delta \kappa = \kappa_{0T} - \kappa_B$. Note the appearance of nonzero $\Delta \kappa$ in only the ordered phase and its strong field dependence.

的磁场依赖关系指明两点: (i) Δκ 与 T₀处的相变有紧密的联系, (ii) 与 κm 有 关的载热子起源于磁性或者与磁激发存在比较强的耦合。换句话说, 在有序相内 磁激发对于热输运起到十分重要的作用, 在 T₀以下, 纯粹的声子贡献是不可能。 由于磁场的敏感性, 结构相变或者畸变也是排除在外的。

就像前文提到,我们关于 CeRu₂Al₁₀ 热导率数据 κ(*T*)与 URu₂Si₂ 行为十分类 似:在 URu₂Si₂ 隐藏序相内,热导率额外的增加同样受到磁场的抑制作用^[60,61], 如图 3.8 所示。当 *T* > *T*_h时,κ(*T*)对外磁场十分不敏感,与 CeRu₂Al₁₀中的现象一 致。在 *T*_h 以下过量的热导率归结于声子散射中心突然大量的冻结^[61],一直存在 争论,并没有达成共识。最近,URu₂Si₂ 非弹性 X 射线散射实验表明在进入隐藏 序前后声学声子的模式并没有发生明显变化^[62],可以推论尽管该体系有效磁矩



图 3.8 (a) U(Ru_{1-x}Si_x)₂的热导率曲线 κ(T), (b) URu₂Si₂沿 a 轴 (虚线)和 c 轴 (封 闭的方形)的热导率曲线 κ(T)^[61]。

Figure 3.8 (a) The $\kappa(T)$ curves of U(Ru_{1-x}Si_x)₂. (b) The $\kappa(T)$ curves of pure URu₂Si₂ with heat (Q) applied along the *a* axis (dashed line) and the *c* axis (closed squares). ^[61]

非常小,声子对热导率的贡献仍然不如低温下的磁性激发贡献大。作为对比,假 设额外的热导率是由于与声子相关的自旋晶格散射^[70]的冻结导致的,一般情况 下,相关的自旋波和涨落会受到磁场的抑制作用,这样会减少自旋晶格的散射, 相应地额外热导率会随着磁场的增加而增加,这与实验结果相矛盾。我们关于磁 性激发是 κm 起源的推理也被 URu₂Si₂ 的中子散射实验^[71]所支持,如图 3.9 所示, 尽管在隐藏序相内反铁磁有效磁矩非常小(0.02 μB),布里渊区内的低能磁激发 仍然能观察到。我们关于 CeRu₂Al₁₀ 磁场下热导率的数据也支持相同的结论,低 温下 κm 主要由反铁磁自旋波贡献。对于绝缘自旋体系,自旋波的物理图像已经



图 3.9 (a) 在 IN12 中, 在 $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$ 处 ω 的扫描磁场峰, (b) 在 IN22 中, 在 $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$ 处 ω 的扫描磁场峰, 插图表示比较弱的原子核峰 $(1, 0, 1)^{[71]}$ 。

Figure 3.9 (a) ω -scan of the magnetic peak at $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$ on IN12. (b) ω -scan of the magnetic peak at $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$ on IN22. In inset comparison with the weak nuclear peak (1,0,1).^[71]

被很好地建立,磁有序相内额外的热导率可以作为磁激发非常有效的探测工具 ^[72]。按照这个思路,CeRu2Al10和URu2Si2中较大的 κm显然要归因于他们在有序 相内具有较低的载流子浓度,从而自旋波能够表现出来。然而,在这两种化合物 中,非常小的磁矩却能产生较大的 κm 原因仍然是未知的。

上文的讨论建立在自旋波作为载热子而非散射物质的前提上,考虑在进入低 温有序相内热导率突然的增加,这是很有道理的。同时,我们需要指出就热导率 随外磁场的降低而言,声子对于额外热导率 κm 的贡献仍然不能完全排除。在某 些特定的情况下,例如,磁场诱导的磁性不稳定态^[73]或者经历声子和磁性激发的 共振散射^[74],在相关的磁性区域内声子热导率也会受到磁场的抑制。需要展开更 深入的实验和理论工作,来确定这个思路是否能部分地解释 T_0 以下 $\Delta \kappa$ 对磁场的 依赖关系。

3.3.2 CeRu₂Al₁₀ 热电势与能斯特系数在磁场下的行为

图 3.10表示 CeRu₂Al₁₀在不同磁场下热电势曲线 *S*(*T*)和能斯特系数曲线 *v*(*T*)。 在零场下,热电势 *S*(*T*)曲线在 7 K 和 180 K 分别存在一个凸峰,刚好被 22 K 处 一个尖锐的峰分隔开。另一方面,在进入有序相之后, |*v*(*T*)|迅速增加两个数量



图 3.10 (a) CeRu₂Al₁₀ 在不同磁场下热电势 S(T)随温度变化曲线,图中的 $\rho(T)$ 曲线 是为了强调在 22 K 处的峰相似性,插图为磁热电势, $\Delta S = S_{0T}$ - S_{8T} , (b) 在不同磁 场下能斯特系数- $\nu(T)$ 随温度变化的曲线。

Figure 3.10 (a) Thermopower S(T) measured in different magnetic fields for CeRu₂Al₁₀. The curve of $\rho(T)$ is also shown in order to highlight the similarity of the sharp peak at 22 K in both S(T) and $\rho(T)$. Inset: The magnetothermopower defined $\Delta S = S_{\text{8T}} - S_{0\text{T}}$. (b) Nernst coefficient *v* measured in different fields shown as -v vs *T*.

级。不考虑 22 K 处尖峰,在重费米子化合物中,可以在热电势曲线 S(T)经常观察到双峰结构,例如 CeRu₂Si₂^[75],反映了近藤效应在晶体场效应下不同的行为, 在正交晶系的晶体场中,CeRu₂Al₁₀ 的第一个激发双重态大概比基态能量高 30 meV,与热电势曲线 S(T)高温峰的温度比较一致。在相变前后,载流子浓度大概 变化了两个数量级^[54],热电势 S(T)的值却没有发生数量级的变化,在 URu₂Si₂中 也存在类似的情况^[77]。对于近藤体系,这种现象是很正常的,因为热电势主要由 近藤散射主导,费米面态密度对其影响不大^[78]。当外磁场存在时,S(T)在 20 K 以 下的值随着磁场的增加而降低,但是在高温没有明显的变化,如图 3.10 (a)中 的插图所示。在极大值对应的温度之下,S(T)接近线性行为,在零场下的斜率可 以表达为 $S/T = 4.8 \mu$ V/K²,同时,有序相内电子低温比热^[55]系数 $\gamma = 24.5$ mJ/mol K⁻², 定义 $q = S/\gamma T = 18.8$ 。对于 URu₂Si₂,同样可以得到 q = 4.5^[79],一般重费米 子金属 q 值约为 1,可能与它们在有序相内低载流子浓度有关。

热电势 *S*(*T*)曲线在 22 K 峰与在该温度范围内迅速增加的 μ_H(*T*)和 ν(*T*)有很密切的关系。由于 22 K 的峰几乎不随磁场变化,所以不能归结于与自旋波有关的磁振子曳引效应。在 2015 年,我们论证在电子型掺杂的 CoSb₃中,巨大的热电势起源于迁移率随温度的剧烈变化^[63]。CeRu2Al₁₀ 正是这种情况,在相变温度以下,迁移率的迅速变化,导致热电势曲线 *S*(*T*)曲线在 22 K 处出现一个峰,可以定性地用 dμ_H/d*T* 描述。在相变温度 *T*_h 之下,URu2Si2 的热电势绝对值 | *S*(*T*) 也



图 3.11 (a) URu₂Si₂在不同磁场下热电势 *S*(*T*)随温度变化的曲线 (b) 在不同磁场下能斯特系数 *v*(*T*)随温度变化的曲^[77]。

Figure 3.11 (a) The S(T) curve of URu₂Si₂ for different magnetic fields. (b) v(T) as a fuction of temperature for different magnetic fields. ^[77]

迅速增加^[77],如图 3.11 (a)所示,可能部分地起源于 $\mu_{H}(T)$ 随温度的迅速变化,施加外磁场之后,在 T_h 之下,热电势S(T)曲线上也出现双峰结构,与CeRu₂Al₁₀的情况十分类似。

在相变温度 T_0 以下, CeRu₂Al₁₀ 的能斯特系数 |v(T)| 迅速增加了两个数量级, URu₂Si₂ 同样表现出类似的行为^[77,80],如图 3.11 (b) 所示,这个现象值得我们进 一步研究。在玻尔兹曼理论框架下,较大的能斯特信号起源于较大的迁移率:在 一级近似下, v $\propto k_{\rm B}T_{\mu\rm H}/\epsilon_{\rm F}$, $k_{\rm B}$ 是玻尔兹曼常数, $\epsilon_{\rm F}$ 是费米能量,然而,能斯特 信号的微观机制却不是那么直观。对于 URu₂Si₂,较大的能斯特响应可能与手性 或者贝利相的涨落有关,它们与超导序参量的时间反演对称性的破坏有着密切的 联系^[80]。最后需要指出两个化合物除了在输运性质上比较类似,其他性质也比较

相像,例如,光电导,在一个能隙结构中出现比较神秘的电荷激发峰^[62],在 NQR/NMR 谱中,存在比较类似的自旋晶格驰豫速率^[61]。

3.4 总结

我们研究了重费米子半导体化合物 CeRu2Alio 在磁场下的各种性质,当温度 降低到有序相变温度 *T*₀=27 K 时, CeRu2Alio 的电荷动力学过程将会产生剧烈的 变化,这对电荷输运与热电输运产生深远的影响,电荷迁移率行为非常的不同, 在 *ρ*(*T*)和*S*(*T*)曲线上都出现了额外的峰,能斯特系数*ν*(*T*)在相变温度以下迅速 增加。最为重要地,在有序相内,热导率上额外的增加可以归因于低能的磁性激 发,并且会受到磁场的抑制,这点和 URu2Si2 中的隐藏序很类似。在相变温度 *T*₀ 以上, CeRu2Alio 的性质与传统的近藤半导体行为比较一致,但是,它却在比较 高的温度下形成磁有序,并且有效磁矩非常小,让人难以置信,就像 URu2Si2 中 的隐藏序相一样,非常微弱的反铁磁磁矩很难构成 *T*_h之下的序参量,然而却可 以强烈地影响有序相的热导率等热输运行为。同样地,在 CeRu2Alio 中,也存在 类似的矛盾,迫切需要进一步的研究。

第4章 重费米子半金属 CeRu4Sn6 在压力下的行为

近些年,拓扑在凝聚态物理中发展十分迅速,拓扑绝缘体、外尔半金属等相继被发现,但主要集中在非关联体系。最近,近藤绝缘体 SmB6由于其能带上非 平庸的拓扑结构,引起了广泛的关注,后续研究证明其确实是强关联拓扑绝缘体。 沿着这个思路,在具有非中心对称结构的重费米子半导体材料中是否存在拓扑特征,值得深入的研究。

4.1 研究背景

近藤绝缘体,又称重费米子半导体,是一类具有能隙的近藤格子化合物,能 隙是由局域f电子与传导电子的杂化形成。关联所产生重整化的能隙,将会产生 各种各样的反常物理性质,可以在光电导^[81]、热电输运^[82]等性质中观察到,重费 米子半导体的典型材料有 SmB₆^[83]和 Ce₃Bi₄Pt₃^[84]等。在某些情况下,能隙具有很 强的各向异性或者只是一个赝能隙,例如 CeNiSn^[85],称为重费米子半金属更合 适。不同于众多的重费米子金属,重费米子半导体材料非常稀少,关于重费米子 半导体或者半金属的研究非常不充分。另一方面,由于重费米子体系能量尺度非 常低,能带结构非常容易受到外界环境的调控,能隙很容易被破坏。相比重费米 子体系传统的量子临界研究,重费米子半导体或者半金属在外界环境(压力和磁 场)下行为研究也是十分具有意义的,是重费米子体系中强关联效应的重要体现。

最近,重费米子半导体或者半金属中存在强自旋轨道耦合导致的非平庸拓扑 能带,引起了物理学家的关注。顺着这个思路,研究者发现 CeRu4Sn6满足这个 标准,非平庸的拓扑性质来源于 4f 和 5d 能带的翻转,由于材料本身缺少对称中 心,理论研究表明在准粒子能带费米面附近存在两种类型的外尔点^[86]。由于重费 米子体系准粒子的能带对于外界条件(压力和磁场)比较敏感,改变外界条件可 以得到不同的能带结构,这会对材料的拓扑性质有显著影响,为调控材料的拓扑 性质提供一个很好的研究平台。

我们利用 Pb 做助熔剂成功地制备出高质量的 CeRu4Sn6 单晶,并且研究它在静水压下的输运性质,作为参考,同时测量了化学掺杂多晶材料的输运性质。

4.2 CeRu4Sn6 的结构与基本性质

CeRu4Sn6 属于中心非对称的长方晶系,空间群为I42m。随着温度的降低, 电阻率 $\rho(T)$ 一直单调增加直到 $T\approx 20$ K,最早由 Das 和 Sampathkumaran 在多晶 样品中观察到这个现象^[87],它的非磁性类似化合物 LaRu4Sn6 则表现出正常的金 属行为。最近,利用密度泛函与动态平均场理论结合的方法^[88,89]或者 Gutzwiller 方法^[86]计算 CeRu4Sn6 能带结构,结果表明在 Ce-4f 与 Ru-4d 能带之间存在一个 有限的直接杂化能隙,然而,在费米能级上仍然存在一部分态密度。

随后,关于 CeRu4Sn6 磁学、输运和热力学性质的研究揭示了该化合物更多的细节性质^[90,91]。在 100 K 以上,磁化率 $\chi(T)$ 曲线比较符合居里外斯定律,说明 Ce 原子局域磁矩比较稳定,价态为 3 价。在典型的重费米子半导体中,磁化率 $\chi(T)$ 曲线一般会存在一个极大值,意味着自旋能隙的打开,但是在 CeRu4Sn6 中没有观察到相应的磁化率峰,可能由于大量剩余的 in-gap 态存在,比热的数据支持这个推测,在极低温下,电子比热系数 γ 将达到 600 mJ/mol K^{-2[91]},这么大的电子比热系数原则上属于典型的重费米子金属行为^[92],然而,从 X 射线吸收谱估算出 CeRu4Sn6 的近藤温度 $T_{\rm K} \approx 170$ K 偏高 ^[93]。

单晶 CeRu4Sn6利用 Pb 做助熔剂制备,得到的单晶尺寸比较小但具有明显的的单晶面,最大的尺寸达到 0.5 mm,如图 4.1 (a)所示,能量分散的 X 射线谱




确定单晶中元素比例基本符合 1:4:6,单晶 X 射线衍射(XRD)图表明样品的结晶性很好。几篇已发表的工作所用的单晶是利用光学浮区炉生长得到,由于 Ru的熔点比 Sn 的沸点高,不存在很好的共熔温度,所以利用光学浮区炉也很难将样品长大。多晶样品 CeRu4(Sn1-xGex)6利用电弧熔炼方法得到,利用 Ge 部分的替代 Sn,由于 Ge 原子半径比 Sn 原子半径小,Ge 掺杂相当于进行压力实验。多晶XRD 如图 4.1 (b)所示,其中存在些杂峰^[87,90],属于 Ce3Ru4Sn13。由于 CeRu4Ge6并不存在,所以 Ge 只能部分掺杂,上限大概在 15%左右,已经开始出现其他杂峰。多晶 CeRu4(Sn1-xGex)6 晶格参数随着掺杂浓度变化如图 4.1 (c)所示,就像我们考虑那样,晶格参数随着掺杂比例降低,表现出正的化学压力。

在常压下, CeRu4Sn6 沿着 c 轴方向电阻率在不同磁场下随着温度变化曲线 如图 4.2 所示, 从 30 K 到室温, 电阻率曲线在对数坐标中比较接近直线, 表明



图 4.2 CeRu₄Sn₆沿着 c 轴方向电阻率在不同磁场下随着温度变化曲线,插图表示在 80 mK 电阻率随磁场的变化。

Figure 4.2 The $\rho(T)$ curves of *c* axis of CeRu₄Sn₆ with magnetic applied along the *a* axis. Inset shows the magnetoresisitance at 80 mK.

可能是近藤散射导致的,但是,在一般情况下,传统的重费米子金属电阻率没有 那么高,另一种可能原因是存在一个能隙,通过阿伦尼乌斯热激发公式拟合可以 得到能隙约为134 K,与常规的重费米子半导体比较一致。随后在12 K 附近有 一个极大值,电阻率开始降低,在重费米子化合物中这是非常常见的现象,电阻 上的极大值一般归结为晶体场效应或者近藤相干散射,比较难于区分两种作用究 竟谁占主导地位。随着温度进一步降低,在1.5 K 处电阻率又开始增加,表明可 能在低温下重新打开了一个能隙,最后在 0.13 K 附近电阻开始饱和,产生一个 电阻平台,这与 SmB6 十分类似,但是电阻率的变化并没有 SmB6 那么明显,低 温下的电阻平台一般归结为拓扑保护或者存在 in-gap 态,使得电阻率在低温下 没有发散。不同磁场下的电阻率行为基本一致,在高温下,电阻率对磁场非常不 敏感,几乎不随磁场变化,在低温下,电阻率先降低在增加,极低温 80 mK 的电 阻率随磁场变化如 4.2 插图所示,这与常规的半导体磁电阻行为非常不同,常规 的半导体在磁场下一般表现为正的磁电阻随后饱和,但这里却是先降低在增加, 这与重费米子半导体的特点有关,由于能隙非常小,在赛曼劈裂下,会导致能隙 降低,能隙完全消失后就表现为正常的磁电阻行为。

多晶比热数据如图 4.3 所示^[92], 主要的特点是 C/T 在 5 K 附近存在一个极小 值,随着温度进一步降低, C/T 一直到 0.3 K 都表现出对数发散的行为,而对数 发散行为是非费米液体行为的典型特征,非费米液体行为一般出现在量子临界附 近,我们将温度降低到 0.08 K,在交流磁化率测量上并没有发现任何磁性相变, 表明 CeRu4Sn6 很有可能处于量子临界点附近。在磁场下,C/T 曲线上出现了一 个凸峰,并且随着磁场的增加向高温移动,可能与赛曼劈裂导致的肖特基比热有



图 4.3 CeRu₄Sn₆比热 C/T 在不同磁场下随温度变化曲线, LaRu₄Sn₆的比热数据作为 对比用空心方块表示, 插图表示 C/T 随 T² 变化曲线^[92]。

Figure 4.3 The electronic specific heat C/T of CeRu₄Sn₆ as a fuction of temperature for different fields. C/T data for the non-f-electron counterpart LaRu₄Sn₆ are indicated by open squares. The inset shows C/T versus T^2 . ^[92]

关。插图表示的是 CeRu₄Sn₆ 与 LaRu₄Sn₆ 的电子比热系数,可以看到金属材料 LaRu₄Sn₆ 的拟合得到电子比热系数明显比重费米子半金属 CeRu₄Sn₆ 的电子比热 系数大,与 Ce₃Bi₄Pt₃ 的情况比较类似^[94]。

CeRu₄Sn₆磁化率 χ(T)随温度变化曲线^[91]如图 4.4 (a) 所示,在低温下,磁化 率随着温度的降低对数增加,最简单的理解是 CeRu₄Sn₆ 处于量子临界点附近, 考虑其半导体特点,另一种可能的解释存在一些磁性 in-gap 剩余态,与比热和电



图 4.4 (a) CeRu₄Sn₆在不同磁场下磁化率随着温度变化曲线, (b) 不同温度下的 *M*-*H* 曲线^[91]。

Figure 4.4 (a) Temperature dependence of magnetic susuceptibility $\chi(T)$ of CeRu₄Sn₆ for different magnetic fields. (b) Magnetization isotherms.^[91]

阻行为比较一致。在 50 K 以上,磁化率基本符合居里外斯定律,拟合得到有效 磁矩 μeff=2.41 μB,比理想 Ce³⁺有效磁矩 2.54 μB 略低一些,表明 f 电子在高温下 具有很好的局域性。在 50 K 以下,由于晶体场效应,磁化率开始偏离居里外斯 定律,并且没有观察到近藤绝缘体中常见的峰。在 20 K 以上,磁化率几乎不随 磁场发生变化,在 20 K 以下,磁化率随着磁场增加而略微减小。作为对比, LaRu4Sn6 磁化率几乎不随温度变化,表现出典型的泡利顺磁性。*M-H* 曲线如图 4.4 (b)所示,在 2 K 和 14 T 条件下,尽管 *M* 没有饱和,但是 *M* 只有 0.2 μB 左 右,大约只占理想 Ce³⁺有效磁矩 9.3%比例。

4.3 CeRu4Sn6的能带计算

CeRu4Sn6的能带结构如图 4.5 所示^[86],图(a)通过 GGA+SOC 方法计算得 到,由于导带与价带之间存在少量交叠,表明 CeRu4Sn6 属于半金属。只依据 GGA 方法,在布里渊区全空间都存在直接能隙。考虑 f 电子之间存在很强排斥作用,



图 4.5 (a)利用 GGA + SOC 方法(实线)和 Wannier + SOC 方法(虚线)得到的 CeRu₄Sn₆ 能带。(b) LDA+Gutzwiller 方法得到的重整化能带。插图显示的能隙为 1.5meV,零能系的外尔点存在附近^[86]。

Figure 4.5 (a) GGA + SOC (solid line) and Wannier + SOC (dashed line) band structure of CeRu₄Sn₆. (b) LDA + Gutzwiller band structure of CeRu₄Sn₆. The inset shows the gap Δ = 1.5 meV. A zero gap Weyl point exists nearby. ^[86]

具有 4f 特征的准粒子能带在特征温度以下会发生比较强的重整化,f 电子开始相 干地运动。为了得到重整化的能带,利用 LDA+Gutzwiller 方法进行能带计算, 如图 4.5 (b)所示,相比 GGA 能带结构,主要有两点不同:第一,4f 总的带宽 度被压缩了 50%;第二,4f 轨道的分裂程度增加。基态原子的电子态如图 4.7(d) 所示,每个 4f 轨道的平均占据数为 0.9,这与最近的 X 射线吸收谱实验结果(0.95) 比较一致。



图 4.6 CeRu₄Sn₆中八对外尔点在布里渊区内的分布^[86]。

Figure 4.6 Spatial distribution of the eight pairs of WPs in the BZ of CeRu₄Sn₆. ^[86]

由于缺少对称中心,所有准粒子的能带都是非简并的,并且不存在时间反演不变的 k 点。点群对称性指出 $|J = 5/2; J_z = \pm 1/2\rangle$ 与在费米面附近的 4 d 态的杂化将会沿着高对称的线打开能隙,就像图 4.5(b)所示的一样。在一般的 k 点,

由于不具有对称性所以无法保护无能隙的节点,但是,在三维情况下,在能带之间会出现偶然的简并,将会产生外尔点(WPs)。WPs是一种具有正的或者负的 手性磁单极子,由所占据能带中的贝利曲率得到,符合高斯定律。沿着布里渊区 内闭合空间的贝利曲率积分可以得到该空间内所有 WPs 的手性之和,可以帮助 我们迅速确定 WP 的存在,如图 4.6 所示。

WPs 的总数目以及位置对于能带的结构非常敏感,能带上较小的变化将会 引起 WPs 的巨大变化。而重费米子体系能带能量比较低,非常容易受到外界环 境的影响,因此,通过数值计算检测重费米子外尔点对于微弱不确定性的顽强性 十分具有意义。相比相互作用参量的变化,准粒子能带对于双占据势能非常敏感, 与铈离子的价态直接相关。能带特征随着铈离子电子数目变化如图 4.7(c)所示,, 可以看到重费米子外尔态非常稳定,当 nf > 0.87 时,一直处于重费米子外尔态,



图 4.7 (a) CeRu₄Sn₆的 J = 5/2, $J_z = \pm 1/2$, $\pm 3/2$, $\pm 5/2$ 轨道占据情况, (b) J = 5/2 轨 道准粒子谱重, (c) CeRu₄Sn₆随着 f 轨道电子占据数变化的相图, (d) $n_f = 0.9$ 时 的 f 电子分布^[86]。

Figure 4.7 The occupation of J = 5/2, $J_z = \pm 1/2$, $\pm 3/2$, $\pm 5/2$ orbitals. (b) The quasiparticle weights of J = 5/2. (c) Phase diagram of CeRu₄Sn₆ of n_{f} . (d) The histogram of the atomic configurations for the case of $n_f = 0.9$. ^[86]

对于物理占据态 $n_f = 0.9$ 时, CeRu₄Sn₆中存在 8 对外尔点,当 $n_f > 0.92$ 时,外尔 点增加到 12 对。

4.4 实验结果与分析

4.4.1 CeRu4Sn6在压力下的行为

不同压力下 CeRu₄Sn₆ 单晶电阻率 ρ(T)随温度的变化曲线,如图 4.8 所示,最 高压力达到 22.9 kbar,电流方向沿着 c 轴。根据之前常压下的工作^[95], c 轴方向 电阻率比 a 轴方向小一些,大概只有 a 轴方向的一半。可以从图 4.8 中观察到几 个明显特征: (i)随着压力增加电阻率整体都在增加; (ii)在所有的压力中,



图 4.8 不同压力下 CeRu4Sn₆ 单晶电阻率随温度的变化曲线,电流方向沿着 *c* 轴,压力最高到 22.9 kbar。

Figure 4.8 Electrical resistivity $\rho(T)$ measured with current applied along c axis at various pressures from P = 1 bar to 22.9 kbar.

电阻率随温度降低而增加可以分成两个温度区间,从室温到大约 20 K 和从 2 K 到大约 0.3 K; (iii) 在所有的压力下,电阻率在极低温下(0.3 K 以下)达到饱 和变成一个平台。电阻率随着压力增加而增加的行为与常规重费米子金属明显不同,一般情况下,随着压力的增加,近藤相干散射会增强,导致电阻率下降,就像在 CePd₃ 中观察到的一样^[96]。

按照之前将高温电阻率解释为热激发行为的思路^[95],利用阿伦尼乌斯公式 $\rho(T) = \rho_0 \exp[E_g/(2k_BT)]$,来描述 T > 120 K 的电阻率行为,在这个温度范围内 拟合得到的能隙 E_{g1} 随压力的变化如图 4.9 (a)所示。典型的 In ρ vs. 1/T 曲线如 插图所示。常压下电阻率拟合得到的能隙约为 134 K,与之前的能带计算比较一 致^[86],是多晶样品的两倍^[86,90,91,97]。类似地,我们利用阿伦尼乌斯公式对于 T < 2 K 的数据进行拟合,准线性的曲线 In ρ vs. 1/T 如图 4.9 (b)插图所示,常压下 的能隙 E_{g2} 大约只有 0.1 K,在最高压力 22.9 kbar 下,能隙大约增大了 8 倍,这 么小的能隙并不能从能带计算中得到。双能隙行为在 SmB₆中也有报道^[98],可能 是由于 4f 轨道晶体场劈裂导致的,4f 轨道的多重态与传导电子之间在不同的能 量范围杂化,将产生多重的近藤能隙。这里应该指出有篇关于 CeRu4Sn₆多晶静 水压实验文章报道^[99]:随着压力的增加能隙不是单调变化,并且在单晶电阻率上 观察到的肩膀结构也不存在。



图 4.9 (a) CeRu₄Sn₆ 从高温电阻拟合得到的能隙 E_{g1} 随着压力变化, (b) 从低温数据 拟合得到的能隙 E_{g2} , 插图表示 In ρ vs. 1/T 曲线, 比较好的符合阿伦尼乌斯公式。 Figure 4.9 (a) Energy gap E_{g1} estimated from the high-T resistivity curves, shown as a function of pressure for CeRu₄Sn₆. (b) Energy gap E_{g2} estimated from the low-T window. Inset shows In ρ vs. 1/T, where a linear change follows the Arrhenius equation.

电阻率 2 K 以下的上升以及 0.3 K 以下的电阻率平台对于压力非常不敏感, 结合整体电阻率随着压力增加而增加的行为,表明这是由于能隙增加导致,并非 in-gap 态降低。能隙随着压力的增加而增加的现象并不少见,在其他重费米子化 合物中也出现过,例如 Ce3Bi4Pt3^[84],杂化能隙与单粒子近藤温度密切相关,随着 压力增加,杂化程度增加,这是重费米子半导体与传统半导体不同的显著特征。 在 0.0 8K 横向磁电阻(MR)随磁场变化曲线如图 4.10 (a) 所示,其中压力分 别为 *P* = 1 bar, 13.9 kbar 和 22.9 kbar。前文也简单讨论过常压磁电阻,在低场 下,磁电阻表现为负值,随后达到一个极小值,最后随着磁场的增加而增加,一 直到 14 T 没有出现饱和。随着压力的增加 MR(*B*)曲线上的极小值从 3 T(1 bar)移 动到 5.5 T(22.9 kbar),与此同时负磁阻变得更加明显。显然,压力导致的能隙增 加与负的磁电阻更加明显的机制不同。在低温下不同压力磁电阻 MR 行为表明 其中存在两种竞争机制,正的磁电阻一般起源于正常的轨道磁电阻,就像正常半 导体材料一样,而负的磁电阻一般可以归结于相干近藤散射被磁场抑制,考虑到



图 4.10 (a) 在 0.08 K 不同压力下的 CeRu₄Sn₆ 等温磁电阻曲线, (b) 常压下不同磁 场下的电阻率曲线, (c) 22.9 kbar 下不同磁场的电阻率曲线。

Figure 4.10 (a) (a) Isothermal magnetoresistance measured as a function of field at T = 0.08 K at three selected pressures. Panels (b) and (c) display the low-temperature $\rho(T)$ measured in different fields at ambient pressure and at P = 22.9 kbar, respectively.

低温下 CeRu4Sn6 中存在能隙,并没有多少载流子像传统的重费米子金属一样能够参与散射^[100]。因此,重费米子半导体负的磁电阻一般是由于磁场诱导能隙降低,考虑到重整化的能隙比较小,赛曼劈裂容易使得能隙降低,在 CeNiSn^[101]和YbB₁₂^[102]都观察到类似现象。

为了更好地理解低温下的电阻,我们详细测量了常压和最高压力下的电阻率 在不同磁场下的行为,如图 4.10(b)和(c)所示。低温下的电阻平台不仅对磁 场非常不敏感,并且对压力也十分顽强,尽管低温下的饱和电阻并不是随着磁场 单调的降低,高场下电阻的重新增加可以部分地归结于正常的轨道 MR。对于低 温下的电阻平台,我们可以认为是由于拓扑保护能带结构导致的,但究竟是不是 拓扑原因还需要进一步的实验说明。 考虑到 22.9 kbar 压力有点低,我们进一步使用金刚石对顶针压力装置对 CeRu4Sn6进行更高压力的输运测量,实验结果如图 4.11 所示,由于 CeRu4Sn6并 不是层状结构,非常难以解离,并且也不是很平整,所以高压下电极非常容易出 问题,我们将压力加到 15.8 GPa 以上,有一个电极坏了,终止了实验。在 10 GPa 以下,能隙随着压力增加而增大,然而 15.8 GPa 的能隙比 10 GPa 的能隙低,表 明在 15.8 GPa 与 10 GPa 之间存在一个能隙变化的转折点,然而,低温下的电阻 平台却十分顽强,基本不随压力变化。在 100 mK 下电阻率随磁场的变化曲线如 图 4.11 (b)所示,在7 GPa 以下,电阻率随磁场先降低在增加与静水压实验一 致,在7 GPa 以及 7 GPa 以上,电阻率随着磁场先略微增加,随后一直降低,很 难理解,需要进一步的实验来验证。





Figure 4.11 (a) The resistance of $CeRu_4Sn_6$ as a function of temperature for different pressures. (b) The resistance vs. magnetic field at T = 0.08 K for different pressures.

4.4.2 CeRu4Sn6的掺杂实验

作为对比,我们利用多晶样品 CeRu4(Sn1-xGex)6 的电阻数据来验证我们单晶 压力实验的准确性;另一方面由于单晶样品尺寸非常小,研究其热电性质只能选 择多晶样品,如图 4.12 所示。不同掺杂样品的电阻率 ρ(T)曲线很清晰地反映了 化学压力效果,电阻率随着掺杂浓度增加而增加,表明能隙随着掺杂浓度增加而 增大,与静水压的实验结果一致。与单晶电阻率数据类似,同样在 10 K 附近存 在一个小的峰,但对于 *x* = 0.05 样品,电阻率 10 K 以下却一直降低,可能是由 于无序导致能隙没有很好地打开。另外,热导率随着掺杂浓度的提高而降低,主 要是由于化学无序的引入。在强关联半导体中,小能隙的重费米子半导体是非常特殊的一类,非常容易被外界参量调控(磁场、压力和化学掺杂),结合近藤散射对于热电势有很大的贡献,所以研究者们期待在重费米子半导体中发现比较出众的热电性质^[82]。图 4.12(b)所示的 Ge 掺杂多晶样品的热电 *S*(*T*)曲线与纯的 CeRu4Sn6性质非常类似^[90],但是随着浓度增加绝对值在逐渐增加。在 50 K 附近存在变号,并且该零点对掺杂浓度不是很敏感,零点的存在阻碍热电势取得很大的值,与典型近藤化合物的热电势有很大的不同^[94]。在 CeRu4Sn6 热电势曲线上,在近藤温度附近没有出现一个正的峰值,表明在 CeRu4Sn6 中热电势存在比较复杂的机制,除了近藤散射以外,杂化能隙也是一个十分重要的因素。



图 4.12 多晶样品 CeRu₄(Sn_{1-x}Ge_x)₆ 的电阻率(a) 和热电势(b) 随温度变化曲线, 左 插图代表拟合能隙, 右插图表示热导率随温度变化曲线。

Figure 4.12 (a) Resistivity $\rho(T)$ and (b) thermopower S(T) of the polycrystalline samples CeRu₄(Sn_{1-x}Ge_x)₆. Left inset: the energy gap E_g estimated for CeRu₄(Sn_{1-x}Ge_x)₆. Right inset: thermal conductivity $\kappa(T)$ of the same samples.

4.5 总结

我们利用 Pb 做助熔剂成功地制备重费米子半金属 CeRu4Sn6 单晶样品。根据 电阻率数据拟合,可以得到高温和低温两个能隙,高温能隙大概为130 K,然而 低温能隙不到1 K,压力下的电输运测量表明,两个能隙都随着压力的增加增大, 从侧面说明杂化能带中的电子关联逐渐增强。另外压力的调节也为我们提供了一 个研究 CeRu4Sn6 拓扑性质的机会,低温下电阻率平台很可能起源于受拓扑保护 的电子态,这里需要指出:非平庸的拓扑能带结构随着压力如何演化需要更深入 的实验进行研究。

68

第5章 重费米子阻挫材料 CePdAI 中可能存在的量子临界态

最近,在重费米子体系量子临界相图中,研究者们发现某些材料存在反铁磁相变边界线与大小费米面交叉线分离的现象,这与传统的 Doniach 相图有很大的 区别,几何阻挫在其中扮演着重要的角色,是调控近藤晶格另一个重要参数,几 何阻挫一般在磁性材料中才能表现出来,没有磁性谈论阻挫是没有意义的。因此 研究者们以近藤效应(*K*)和几何阻挫(*Q*)为坐标引入一个新的相图^[120],可以从 一个更广的视角研究重费米子材料中的物理,最近一些典型的重费米子阻挫化合物基态都可以规纳入这个 "*QK*"相图中。

5.1 研究背景

从上个世纪 80 年代以后, Doniach 关于重费米子行为的理论^[30]为理解重费 米子材料提供了一个核心概念框架,即一个简单的量子临界点将反铁磁相与重费 米子态连接起来。随后,在 1986 年铜基高温超导被发现,随着研究的深入,研 究者们发现铜基高温超导的相图与重费米子超导相图非常一致,都发生在量子临 界处,因此量子临界开始受到研究者极大地重视。在重费米子体系中, Doniach 提出的磁性量子临界点^[103,104]是理解磁性量子临界的唯一方法。

然而,最近研究者们发现 Doniach 的故事已经不能非常充分地解释重费米子体系中存在一些非费米液体(NFL)行为。尤其在 YbRh₂Si₂最近的压力实验^[105]



图 5.1 YbRh₂Si₂温度磁场相图在化学压力下的演化^[106]。

Figure 5.1 Evolution of the T-H phase diagram of YbRh₂Si₂ under chemical pressure.^[106]

以及 Co 和 Ir^[106]掺杂或者 Ge^[107]掺杂实验中,随着磁场的变化存在两个相变,一 个是反铁磁 (AFM)量子临界点 (QCP),另一个是从小费米面到大费米面的交 叉。在传统的 Doniach 相图中,两个相变是重叠在一起的,即反铁磁相变伴随着 大小费米面的转变,然而,在 YbRh₂Si₂ 中却不是这样,反铁磁相变的位置依赖 于压力和掺杂,但是从小费米面到大费米面的转变对于压力和掺杂十分不敏感 ^[106],如图 5.1 所示。在另一个重费米子化合物 YbAgGe 中,也存在类似的现象, 随着磁场的增加,经历了几个磁性相变,并且非费米液体 (NFL)态并不是出现 在一个点,而是出现在一个有限的磁场区域,5<*B*<10 T,将反铁磁相与重费米 子区域分开^[108],如图 5.2 所示。

这些实验表明在某些确定的条件下,在反铁磁相与重费米子费米液体态之间 可能存在两个量子临界点(QCPs)或者一条线代替点形成一个所谓的"量子临界 相",除了 YbAgGe 和掺杂 YbRh₂Si₂ 的温度磁场相图中出现这种现象,在β-YbAlB4 温度压力相图中也出现类似的行为^[109, 110]。传统的 Doniach 相图只是描 述了从反铁磁相到重费米子费米液体态的一个直接的二级相变,由传导电子与f 电子的近藤耦合增强来驱动,这种直接的相变在很多体系中都可以观察到,例如, CeCu_{6-x}Au_x^[111, 112]和 CeNi₂Ge₂^[113],最近越来越多的实验表明这种简单的一步相 变并不是普遍存在的,线的量子临界态的存在使我们深入思考单纯近藤耦合能否 完备的描述重费米子体系的相图,答案是否定的,我们需要引入新的作用参量对 重费米子体系相图进行更完整的描述。



图 5.2 YbAgGe 的温度磁场相图 (a) $H \| a$ 和 (b) $H \| c^{[108]}$ 。 Figure 5.2 Field-temperature phase diagrams of YbAgGe for (a) $H \| a$ and (b) $H \| c$, respectively. ^[108]



图 5.3 重费米子阻挫体系全局"OK"相图 [119]。

最简单的方法是在重费米子体系相图中引入额外的坐标轴^[114-119]。以阻挫 Q 坐标轴为例,用 Q 描述几何阻挫诱导的自旋量子零点运动能,与近藤耦合(K) 竞争,产生复杂多样的基态。以近藤耦合(K)与几何阻挫诱导的量子零点运动能(Q)为坐标轴,形成的全局"QK"相图如图 5.3 所示,在稳定的反铁磁有序相内,几何阻挫会使局域磁矩的值小于经典值^[120],通过增强阻挫,零点运动能可以达到很高的值,当 $Q = Q_c$ 时,反铁磁有序相将会消失,形成自旋液体态或者自旋二聚体的价键固态^[121,122]。根据不同的晶体结构,这种调节可以表现为各种各样的方式,如图 5.4 所示。为了方便,我们一般将这个区域称为QK相图的自旋液体区域。在重费米子体系中,反铁磁有序也可以通过近藤屏蔽破坏,根据Doniach的故事,随着近藤效应的增强达到 $K_c = T_K = J^H$ 时,局域磁矩将会被传导电子完全屏蔽,从反铁磁有序到重费米子费米液体态的量子相变将会发生,在QK相图中,这是一种沿者 x 轴的相变行为(Q = 0的极限下),并不存在阻挫。

将近藤效应与几何阻挫结合是 *QK* 相图的主要思路。在极限情况: *Q*=*Q*_c 和 *K*=*K*_c 处存在两个简单的反铁磁量子临界点。在这个边界曲线之外,当*K*>*K*_c 并 且 *Q* 值比较小时,体系属于重费米子液体态,局域磁矩处于完全屏蔽的状态,将 它的自由度完全贡献到费米海中进而形成较大的费米面。相反,当 *Q* > *Q*_c 并且

Figure 5.3 Schematic global "*QK*" phase diagram of heavy-fermion frustrated system.^[119]



图 5.4 具有不同类型阻挫的海森伯模型, (a) 自旋 *S* = 1/2 的 Kagomé 阻挫格子, (b) Shastry–Sutherland 模型, (c) 具有自旋环交换耦合作用的二维海森伯模型^[120]。 Figure 5.4 Different frustrated Heisenberg models. (a) The geometrically frustrated *S* = 1/2 Kagomé lattice. (b) The Shastry–Sutherland model. (c) The 2D Heisenberg antiferromagnet with a spin ring exchange term.^[120]

K 取值较小时,局域化的自旋将会形成金属自旋液体态,传导电子将会从局域磁矩中脱耦合,形成具有小费米面的金属态。在绝热过程中,费米面的大小是不变的,从这点可以得出一个结论,即从自旋液体态不可能经历连续的过程到达重费米子费米液体态,在两个区域之间至少存在一种量子相变。

Kagomé 格子是一种非常经典的几何阻挫结构, CePdAl 是其中很有代表性的 一个例子,在 T_N =2.7K 处存在一个反铁磁相变(AFM),低温下电子比热系数 y=270 mJ/mol K^{2[123-125]}。在 ab 面内最近邻的 Ce 原子之间的距离为 3.722 Å,比 面间最邻近的 Ce 原子之间距离 4.233 Å 要小很多^[126],这对于在 ab 面内形成二 维的几何阻挫十分重要。随后,中子散射实验在反铁磁相变温度 T_N 以下探测到 只有 2/3 的 Ce 原子参与磁有序,形成非公度的传播矢量 Q = [1/2, 0, 0.35]^[127], 另外 1/3 的 Ce 原子在 T_N 以下 30mK 以上一直保持无序^[128]。CePdAl 中非常强的 单轴向晶体场效应导致其形成一个自旋 1/2 的伊辛体系^[124],易磁化轴为 *c* 轴方 向,在凸峰对应温度 T_m 处磁化率的比值 $x_c/x_{ab} \approx 20$,相比之下,同结构的 YbAgGe 情况就复杂一些,易磁化轴方向在 ab 面内,各向异性比较小, $x_{ab}/x_c \approx 3$ ^[129]。

早期等温磁电阻和磁化曲线^[130]以及中子实验^[131]已经在一些温度进行测量, 结果表明当磁场沿着 c 轴方向时,存在多重的变磁相变。静水压^[130]和化学压力 ^[125]已经表明可以连续压制 AFM 有序,产生一个量子临界点(QCP),如图 5.5 所示,单纯从他们的比热数据角度出发,在临界掺杂和压力下,*C/T* 随着温度 *T* 72 对数形式增加,表明存在非费米液体行为,但是这个 QCP 的详细特征以及几何 阻挫导致量子涨落增强的影响,仍然需要继续深入研究。



图 5.5 (a) 不同压力下 CePdAl 比热随着温度变化曲线, (b) *T*_N 随着的压力的变化^[131], (c) CePd_{1-x}Ni_xAl 的比热随着温度变化曲线, (d) *T*_N 随着的掺杂浓度的变化^[125]。 Figure 5.5 (a) *C/T* of CePdAl versus *T* for different pressures. (b) Néel temperature *T*_N vs

因此,我们利用稀释制冷机测量 CePdAl 在极低温下不同磁场和压力中的输运和磁学性质,标定各种曲线上的特殊点,总结其温度磁场相图和压力温度相图,描述基态在磁场和压力下的变化,进而探讨阻挫如何与近藤竞争。

5.2 CePdAl 的结构与基本性质

5.2.1 CePdAl 的结构与合成

Kagomé 代表日文笼子的意思, Kagomé 格子就是指具有竹编笼子结构的一种三角格子, 笼子结构如图 5.6 所示,这种结构比一般的三角格子要复杂一些,这种被六边形分隔开的三角形的结构就会形成较强的阻挫结构。CePdAl 具有 ZrNiAl 类型的晶体结构(空间群: *P*-62*m*), *ab* 面内具有准的 Kagomé 结构, 如



图 5.6 笼子结构示意图。 Figure 5.6 Schematic Kagomé structure.

图 5.7 所示,在 ZrNiAl 型的结构中, a 轴与 c 轴的长度比以及过渡原子种类对于 晶体的磁性结构以及阻挫大小有很大的影响, ac 轴的长度比会很大程度上决定 磁性的各向异性,当 ac 轴之比比较小时,即 c 轴很长,那么该体系可能就具有 很大的各向异性,在 CePdAl 中就是这种情况,易磁化轴沿着 c 方向,在 ab 面内 其中 1/3 的 Ce 原子自旋向上排布形成一条曲折链,次近邻的 Ce 原子向下排布形



图 5.7 (a) CePdAl 的晶体结构, (b) *ab* 面内的磁矩分布情况。 Figure 5.7 (a) Crystal structure of CePdAl. (c) The distribution of magnetic moments in *ab* face.

成另一条曲折链,一起构成反铁磁序,中间 1/3Ce 原子处于无序态,中子实验一 直降低到 30mK 都没有观察到形成磁有序。

由于 Ce-Pd-Al 三元化合物比较多,并且在 CePdAl 中, Al 的含量并不高,利用 Al 做助熔剂并不能合成 CePdAl 单晶,也尝试使用其他助熔剂,最高温度达到 1150℃,也没有制备出 CePdAl 单晶,最后 CePdAl 单晶通过 Czochralski 技

术在氩气环境中利用感应加热方式来生长,生长条件与之前的探索一致 [125,127,130,131]。

5.2.2 CePdAl 的基本性质

CePdAl 非常规的 AFM 相可以在热力学和磁性测量中观察到,在比热随温度变化曲线中,2.7 K 处存在一个非常典型的λ形状的二级相变峰^[125],对应着反铁磁相变,如图 5.8 所示,但是在磁化率随温度变化曲线上,在4K 左右存在一



图 5.8 CePdAl 比热在不同磁场随着温度的变化曲线,在 2.7 K 存在一个反铁磁相变。 Figure 5.8 The heat capacity of CePdAl as a function of temperature for different magnetic fields. The AFM peak is at 2.7 K.

个凸峰^[124],相变温度低于峰值对应的温度,如图 5.9 所示,两者的区别可以归结 于增强的短程磁性关联^[128]。这种现象在具有磁有序阻挫体系中是很常见的,例



图 5.9 (a) CePdAl 沿着 c 轴和 ab 面的磁化率随温度变化。

Figure 5.9 (a) Temperature dependence of $\chi(T)$ of CePdAl for $H \| c$ and $H \| ab$, respectively.

如具有蜂巢型的铱化物 Na₂IrO₃ 和 Li₂IrO₃。另外,在多晶 CePdAl 交流磁化率数 据中,反铁磁相变峰温度随着频率发生变化,这是自旋玻璃的特征^[132]。

5.3 CePdAl 在磁场下的量子临界

通过测量变温变场的电阻和交流磁化率,我们可以构造出一个详细的 CePdAl 温度磁场相图。将数据外推到零温,可以得到多重的量子相变而非一个 简单的量子临界点,多重量子相变的区域大概在 3-5 T 之间,随后 AFM 有序将 会被平滑的抑制掉。利用 power law 拟合低温的电阻率数据,对于所有的磁场下 *n* > 2,并没有发现典型的非费米液体行为*n* = 1 或者费米液体行为*n* = 2,但是, 从电阻率数据中估算出的*A* 值在 3-5 T 之间存在明显的发散,可以归结为磁振子 的额外散射作用,与阻挫的存在密切相关。

5.3.1 CePdAl 在磁场下的电输运和交流磁化率

图 5.10 (a) 表示 CePdAl 在 2 K 以下 *ab* 面内的电阻率 $\rho(T)$ 曲线,磁场沿着 易磁化轴 c 轴方向。之前的工作^[123,124]指出在零场下 $T \approx 4$ K 存在一个凸峰,在 这个温度附近可能同时出现近藤屏蔽和反铁磁有序,导致很难在电阻率 $\rho(T)$ 曲线 上确定 T_{N} 。随着磁场的增加达到 3T 以上,会出现一个明显的异常,在图 5.10(a) 中用箭头标出,刚好在电阻最大值对应的温度之下。随着磁场的增加,异常温度 最开始先增加,当磁场 B > 3.9 T 时,开始降低,在温度磁场相图上形成一个不 同的圆弧区域。在确定的磁场 B = 3.7 T, 3.8 T 下,在温度较高的位置出现额外 的微弱小包,在 $d\rho/dT$ 曲线上可以更加清晰地表现出来。类似地,这些异常特点 都可以在交流磁化率 $\chi_{ac}(T)$ 中观察到,如图 5.10 (b)所示。由于交流磁化率 χ_{ac} 对相变比较敏感,在B < 3 T,可以追踪相变温度 T_N 受到磁场的压制。

在电阻率 $\rho(T)$ 和交流磁化率 $\chi_{ac}(T)$ 随着温度变化曲线确定的相变边界可以通 过相关的等温扫场数据来进一步的确定,如图 5.11 所示,当温度 T < 1 K 时,电 阻率随磁场变化 $\rho(B)$ 曲线非常复杂,在 3 - 5 T 区域内, $\rho(B)$ 曲线类似一个 π 形 状,曲线变化比较快的地方对应着相变边界,与之前在 T = 0.6 K 的 $\rho(B)$ 曲线一 致^[130]。类似的行为也在其他材料中观察到,例如,CeAuSb2^[133]和 CeAgBi2^[134],

76



图 5.10 CePdAl 在不同磁场下电阻率 ρ(T) (a) 和交流磁化率 χ_{ac}(T), (b) 随着温度变化曲线,磁场方向沿着易磁化轴 c 轴,为了显示方便所有的值都进行了平移,箭头代表可能的相变或者交叉位置。

Figure 5.10 Temperature dependence of electrical resistivity $\rho(T)$ (a) and ac susceptibility $\chi_{ac}(T)$ (b) for various dc magnetic fields $(H \parallel c)$ of CePdAl. Both values are offset vertically for clarity. Arrows indicate the positions of possible phase transitions or crossovers.

它们的 AFM 态在磁场下表现出多重的变磁相变。CePdAl 在 dρ/dB 曲线中尖峰以 及肩膀特征可以清晰地表明多重的变磁相变的存在,如图 5.11 (b)所示,从低 场到高场区域,这里三个尖峰对应的磁场用 B_{AB}、B_{BC}和 B_{CD}标记,随后两个肩 膀位置用 B_{S1}和 B_{S2}标记。在 T = 0.6 K,我们对电阻率ρ进行了详细的扫场测量, 如图 5.11 (c)所示,在 B_{AB}、B_{BC}和 B_{CD}处存在比较微弱的回滞,意味着在低温 下这些相变都属于一级相变,同样的回滞现象也在中子散射实验中观察到^[131]。 随着温度的升高,在 B_{AB}、B_{BC}和 B_{CD}处的尖峰在逐渐地变弱,最终在 T > 1 K 处 消失。然而,在3T附近出现一个凸峰,表示从反铁磁相到顺磁相的一个二级相 变。另一方面,随着温度的升高,在*B*_{S1}处的肩膀变得越来越宽,在温度*T*>1K 处形成一个比较宽的极小值。在交流磁化率的等温扫场数据[图 5.11 (d)]中也观



图 5.11 低温等温电阻率和交流磁化率随磁场变化曲线, (a) 在 *I* || *ab*, *B* || *c* 条件下, 电阻率 ρ(B)随磁场变化曲线, (b) 电阻率对磁场的导数 dρ/dB 随着磁场变化曲线, (c) 在 *T* = 0.1 K 电阻率的循环扫场曲线,可以看到明显的磁性回滞,插图表示到高 场 14 T 的电阻率曲线, (d) 交流磁化率随着磁场变化 χ_{ac}(B)曲线。

Figure 5.11 Low-temperature isotherms of resistivity and ac susceptibility as a function of field. (a) $\rho(B)$ measured in the configuration I || ab and B || c. (b) Derivative of the resistivity with respect to field, $d\rho/dB$. (c) A round-trip field scan of the resistivity at T = 0.1 K to illustrate the hysteresis of the multiple metamagnetic transitions. The inset shows the profile of $\rho(B)$ in the higher-field region up to 14 T. (d) ac susceptibility $\chi_{ac}(B)$ measured with a superimposed dc field applied along c.

察到与电阻数据类似的相变边界,场诱导的在 BAB、BBC 和 BCD 处变磁相变与 T = 0.51 K 直流磁化率的变磁相变结果一致^[130],结果展示在图 5.11 (a)中作为对比。

霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 和它对磁场的导数 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 随着磁场变化的曲线如图 5.12 所示,在 3.4T 以下和 5.5T 以上,霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 表现出线性行为,属于 正常霍尔部分,只考虑单载流子的情况,则代表空穴型载流子的浓度,霍尔系数 $R_{\rm H}(B)$ 从 1.17×10⁻³ cm³/C (低场)降低到 0.65×10⁻³ cm³/C (高场),意味着载流 子的浓度增加 ^[135]。即使不是单载流子情况,霍尔系数的跳变必然反映费米面的 不连续变化^[136],这种正常霍尔系数在高场和低场下的差值至少一直持续到 2 K, 并且在足够低的温度下高场和低场的霍尔系数基本不随温度发生变化,在图 5.12 中可以非常清楚地观察到,事实上,这意味着在低场和高场区域存在温度无 关的"大费米面"和"小费米面"。在电阻率 ρ 和交流磁化率 χ_{ac} 确定的一些中 间磁性内,反常霍尔主要由磁性散射贡献,并且随着温度剧烈变化。Ce 原子中 4f 电子的巡游化导致空穴浓度的增加表明重整化的能带结构十分复杂,电子的 巡游却导致空穴浓度的增加,令人非常难以理解。



图 5.12 温度从 0.08 K 到 4 K 霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 和它对磁场的导数 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 随着磁场变化曲线分别如图 (a) 和 (b) 所示, (a) 图中低场和高场的斜率明显不同,表明具有不同的载流子浓度,变磁相变、奈尔临界磁场 B_N 和费米面交叉线 $B^*(T)$ 线非常清楚地展示在 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 曲线上。

Figure 5.12 Isotherms of Hall resistivity $\rho_{xy}(B)$ and the differential Hall coefficient $d\rho_{xy}(B)/dB$ measured between T = 0.08 and 4 K (*T* increases from bottom to top curve) are shown in panels (a) and (b), respectively. (a) The slope change in the low-field and high-field ranges. (b) The signatures of the metamagnetic transitions and the Néel critical field B_N are indicated, as well as the crossover $B^*(T)$ line, which tracks the minimum in $d\rho_{xy}(B)/dB$.

在电阻率 ρ 和交流磁化率 χ_{ac} 扫场数据中的肩膀处,霍尔电阻率的导数 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 随着磁场变化曲线表现出一个极小值,该处定义为 $B^*(T)$,结合上文的 讨论,我们认为在 $B^*(T)$ 发生大小费米面的变化,与 B_{ep} 处的极小值可以非常明显 地分隔开。 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 曲线在 $B^*(T)$ 处仍存在反常霍尔效应,在该处的极小值很有 可能追寻到正常霍尔区域的交叉点。因此,我们尝试利用这个极小值的位置以及 半高全宽来得到交叉线 $B^*(T)$ 的位置以及相应的宽度,这些数据与电阻率上得到 的比较一致,在恒定磁场 B = 4.6 T 和 4.8 T 下,交流磁化率 $\chi_{ac}(T)$ 曲线上的凸峰 也支持 $B^*(T)$ 曲线的存在,如图 5.13 所示, χ_{ac} 随着温度降低而增加并且最终达到 饱和,与自旋液体的图像比较一致,根据 χ_{ac} 上升的位置,我们可以定义一个能 量尺度 $T_p(B)$ 。综合交流磁化率 χ_{ac} 、电阻率 ρ_{xx} 和霍尔电阻率 ρ_{xy} 数据,我们认为 在 p 相内,很有可能具有小的费米面和局域磁矩,意味着具有类似自旋液体的性 质,CePdAl 在"近藤破坏"不稳定点附近存在 p 相与我们所熟悉的其他重费米 子体系有很大的区别^[106,107,137,138]。



图 5.13 不同磁场下低温交流磁化率 $\chi_{ac}(T)$ 随温度变化曲线。 Figure 5.13 Low-*T* ac susceptibility $\chi_{ac}(T)$ for different dc fields.

5.3.2 CePdAl 的温度磁场相图

综合以上的分析,我们可以得到 CePdAl 一个非常详细的温度磁场相图,如 图 5.14 所示,利用不同温度下 dpxx/dB 的值绘制等高线图,包含了 CePdAl 已经 报道的各种相^[139,140,141]。在 1K 以下,整个相空间可以分成三个部分:反铁磁相 区域 *a-c*(左边)、费米液体 FL 区域 *f*(右边)和中间的量子顺磁区域,夹在一 80



图 5.14 CePdAl 详细的温度磁场相图,利用 dρ_{xx}(*B*)/d*B* 的值绘制等高线图。 Figure 5.14 *B-T* phase diagram of CePdAl. Contour plot mapping the values of dρ_{xx}(*B*)/d*B* obtained for different temperatures.

级相变边界线 B_{ep} 和 $T_{LF}(B)之间$, $B^*(T)$ 也包含在其中。当温度 $T \ge 0.8$ K 时, 三个 变磁相变将会转化为一个反铁磁相变 $T_N(B)$,并且在 $d\rho_{xx}(B)/dB$ 中得到的 $B^*(T)$ 也 从一个小的下降变成一个很宽的极小值。虚线 $B_m(T)$ 标记交流磁化率 $\chi_{ac}(B)$ 扫场 数据上的峰值,与 S. Lucas 等人^[140]直流磁化率实验结果一致,如果没有几何阻 挫的存在,虚线 $B_m(T)$ 就表示原本的磁有序相变的温度。在 3 T 以下,AFM 有序 被平滑地抑制,但是并没有产生一个简单的量子临界点 QCP (就像 YbRh2Si2 中 一样) ^[143]。与 YbAgGe 类似,这么复杂多样的相图主要由于几何阻挫作用在 CePdAl 中 Ce 原子伊辛模型的磁结构上导致的。在磁性圆弧区域(相 c)附近存 在一系列边界十分清晰地相,对应着从 3 T 到 5 T 的磁场区域,与具有一系列磁 性相变的其他材料类似,例如,YbAgGe^[108]、CeAgBi2^[134]和 CeRh2Si2^[142],不同 的磁有序区域占据着较大的相空间。根据之前的中子实验^[127],在低温和低场角 落的 a 相具有非公度的 AFM 有序,其中只有 2/3 的 Ce 原子参与有序,并且非公 度部分随着磁场会发生略微变化^[131]。考虑到有序相 a具有伊辛模型的磁性排布,相变边界 B_{ab} 和 B_{bc} 很有可能是由于自旋翻转导致的,并且 b和 c相也是磁矩倾

81

斜排布的 AFM 相。另外单晶样品的中子散射指出几何阻挫会随着磁场增强,余下 1/3 Ce 原子也会部分地参与到场诱导的磁性相变中^[127]。

相比具有明显磁性特点的 b 相和 c 相,在磁性 c 相和高场 f 相中间的 p 相则 表现出非常强的自旋涨落的影响,非常难以理解,场依赖的 dp/dB 和 \chiac(B)曲线在 Bs1 处的肩膀结构非常清晰地表明这个相的存在,如图 5.11 (b)和 (d)所示, 高场下 \chiac(T)曲线中的肩膀结构进一步确认这个相,如图 5.14 中的红色点线 B*(T) 所示。低温高场下电阻率的突然降低[图 5.11 (a)]与中子散射中观察到的大量磁 矩极化一致^[127]。进一步的工作需要确定 Bs1 边界线究竟属于相变还是交叉,然 而,传统上会把这个区域归为磁有序相和顺磁相之间的一个相,在这种情况下, 一个非常令人兴奋的故事是这个相属于磁场诱导的金属自旋液体态,相关的磁性 涨落会导致肩膀结构的出现在 dp/dB 和 χac(B)随磁场变化曲线上,在 6% Ir 掺杂 的 YbRh₂Si₂ 样品中也观察到了类似的现象,即近藤破坏与反铁磁量子临界点分 离^[106]。

其他研究组在低温比热扫场数据中并没有观察到 B_{S1} 对应的异常,在相图中, 并不存在 p 相, K. Mochidzuki 和 K. Kindo 等人^[139]仔细研究了低温比热扫场数 据,利用不同磁场下比热数据积分得到熵,根据熵值描绘了低温温度磁场相图, 如图 5.15 所示,来讨论 CePdAl 中磁有序相与重费米态之间的关系。图 5.15 (a) 和 (b)分别表示在最低温度 0.34 K 下 *C/T* 随着磁场的变化以及在 1.3 K 磁化曲 线,之前的 NMR 实验^[128]指出在磁有序相内,无序的 1/3Ce 原子一直存在。在相 I (低温反铁磁相)内, *C/T* 一直增加,在 3 T 达到 0.96 J/mol K²,并且在相 II 和 相 III 内一直保持较大的值,从相 III 到顺磁相的转变伴随着 *C/T* 最大值 1.5 J/mol K², *C/T* 值的增加可能与重费米子态密度的增加以及磁性的涨落有关。从我们测 量的电阻率数据拟合 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ 可以得到在 B_{m3} 处相应的 A 值为 12 μ Ωcm K⁻ ²,综合 *C/T* 与 A 值,根据 Kadowaki–Wood 关系^[24],表明 CePdAl 属于典型的重 费米子金属。

在 CePdAl 的低温相图中,至关重要的一点是理解 f 电子如何释放 Kramers 双重态的熵 *R* In 2。图 5.15(c)显示的是在低温下熵的磁场温度区域图,晶格部 分的贡献已经利用 YPdAl 的比热扣除,S. Lucas 等人也得到了类似的相图^[140],如图 5.16 所示。在零场下,反铁磁 T_N 以上的熵约为 0.5 *R* In 2,可能由于 f 电子

82



图 5.15 (a) 在 0.34 K CePdAl 比热随着磁场的变化曲线,中间存在几个峰值 B_{m1} 、 B_{m2} 和 B_{m3} ,分隔开几个相,(b)在 1.3 K 的磁化曲线以及其导数随磁场的变化,(c) 用熵 *S*/*R*In 2 做的磁场温度区域图,实线代表相变,虚线代表交叉^[139]。 Figure 5.15 (a) The specific heat as a function of field at 0.34 K. (b) Isotherms of magnetization the differential magnetization up to 7 T, and (c) the entropy *S*/*R*In 2 mapped on the T–B phase diagram. The solid and dashed lines indicate the lines of the phase transition and crossover, respectively.^[139]

的近藤效应导致低温下的熵较低,f电子的熵主要由非公度的磁有序释放,并且 由于几何阻挫的存在,熵的释放并不完全。在磁有序温度 T_N之下,自旋无序 1/3 Ce 原子会发生近藤屏蔽,在 0.3 *R* In 2 处存在非常明显的交叉 T₀(*B*),用虚线标 记,表示无序 1/3Ce 原子自旋的释放。在磁场中,2-3 T 的磁场会使部分的近藤 屏蔽发生破坏,因此可以利用 0 T 的熵值估算近藤温度大概为几个开尔文,T_K~ 2 T~6 K。在磁有序区域内,3-4 T 之间熵存在一个极大值(红色区域),这种 行为表明磁场产生近藤破坏诱导几何阻挫再次出现。 在高于 B_{m3}场诱导的顺磁相区域,随着磁场的增加,较大的 C(B)/T 值迅速降低,表明重的有效质量在降低。然而,磁化曲线 M(B)并没有迅速达到饱和的



图 5.16 (a) CePdAl 温度磁场相图, (b) 在不同温度下熵 *S*(*B*)随着磁场变化曲线, (c) 阻挫参数 $f_S = T_S/T_N \text{ vs } B$, 在 0.5 K 下, $B > B_{c3}$ 时 C_{4f}/T 随着磁场的变化^[141]。 Figure 5.16 (a) *B-T* phase diagram of CePdAl. (b) Magnetic field dependence of entropy *S*(*B*) at different temperatures. (c) Frustration parameter $f_S = T_S/T_N$ as a function of magnetic field. C_{4f}/T vs. B at T = 0.5 K fot $B > B_{c3}$. ^[141]

磁矩,在其导数 dM(B)/dT 随着磁场变化曲线中,4.0 < B < 4.2 T 之间存在一个 凸峰[图 5.14 (b)],这个凸峰与我们交流磁化率的测量一致,由于比热数据上没 有明显的异常,他们并没有将凸峰定义一个新的相变,认为在该处的异常可能与 几何阻挫和近藤屏蔽有关。另外,在4T以上,C(B)/T 曲线上会出现比较宽的 肖特基类似的反常,可能是由于磁场诱导的赛曼劈裂。讨论相边界 Bm3 趋于 0 K 附近的物理性质是十分具有意义的, *C*(*T*, *B*)/*T*在这个附近并没有增加,因此,他们认为 *B*_{m3}(*T*)边界属于一级相变,不存在典型的量子临界点,二级相变线在温度趋于零时消失。CePdAl 在 *B*_{m3} 处的量子相变与典型的重费米子反铁磁材料 YbRh₂Si₂磁场诱导的量子临界具有很大的区别,显然磁场并不是一个好的参量能够诱导产生量子临界点。

这两个研究组得到的相图与我们的相图对比,除了没有 p 相以外,另外还有 一个主要区别,在反铁磁相变温度 T_N 的下方存在一条边界线,我们的相图中没 有,主要是由于我们的参考数据不一样,K. Mochidzuki 和 K. Kindo 等人^[139]主要 测量了比热和磁化数据,S. Lucas 等人^[140]除了测量比热和磁化数据以外,又进一 步测量了磁致伸缩,结果与比热类似,扫场数据特点非常明显,而我们主要测量 电阻率、交流磁化率和霍尔数据,它们的扫场曲线十分敏感,相变峰表现地非常 明显,与 S. Lucas 等人^[140]的磁致伸缩随着磁场变化非常一致。反铁磁温度 T_N 的 下方的边界线主要是通过不同磁场下熵随着温度的变化来确定的,他们比较统一 地认为在磁有序中的 1/3 无序 Ce 原子随着温度的降低会发生近藤屏蔽,对应的 熵变大约为 0.3 R In 2,而有序部分的熵主要在相变温度处释放,因此,在不同磁 场下熵随着温度变化曲线中,利用 0.3 R In 2 处确定的温度和磁场,就可以勾勒 出一条边界线,代表 1/3 无序 Ce 原子发生近藤屏蔽。在零场下,3 K 附近的熵值 只有 0.5 R In 2,与自旋的总熵 R In 2 差距较大,除了近藤散射的影响外,可能还 存在其他因素,所以,简单认为 1/3 无序 Ce 原子发生近藤屏蔽对应的熵变为 0.3 R In 2 是有问题的,并不能根据这点来确定一条边界线。

5.3.3 CePdAl 在磁场下的近藤破坏与量子顺磁态

我们将交流磁化率 χ_{ac} 、电阻率 ρ_{xx} 和霍尔电阻率 ρ_{xy} 随着磁场变化数据放在 一起研究,如图 5.17 所示,当温度趋于 0 K 时,交流磁化率 x_{ac} 和电阻率导数 $d\rho_{xx}/dB$ 随着磁场变化曲线在 $B_0^* \approx (4.6 \pm 0.1)$ T 附近存在非常明显的肩膀结构, 同样在霍尔电阻率导数 $d\rho_{xy}/dB$ 随着磁场变化曲线中,在 B_0^* 处存在一个极小值, 考虑到低场和高场霍尔系数的变化,我们认为在 B_0^* 处伴随着费米面大小的变化, 存在着"近藤破坏",然而在该点并没有发现明显的 NFL 行为。我们在 B_0^* 附近

85

测量的电阻率 ρ(T)曲线并没有表现出非费米液体行为,尽管 A 值具有较大的发散,可能与磁振子的散射有关,如图 5.18 所示。



图 5.17 利用 (a) 交流磁化率 $\chi_{ac}(B)$ 、 (b) 电阻率 $\rho_{xx}(B)$ 、 $d\rho_{xx}(B)/dB$ 、 (c) 霍尔电阻率 $\rho_{xy}(B)$ 、 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 低温扫场数据来确定费米面中交叉线 $B^*(T)$, (d) 左图表示低场 (< 3.4 T) 和高场(>5.5 T)霍尔系数 $R_H = d\rho_{xy}(B)/dB$ 随着温度的变化,右图表示从 $d\rho_{xx}(B)/dB$ 和 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 中得到交叉宽度 (FWHM) 随着温度变化。

Figure 5.17 Characterization of the Fermi surface-crossover line $B^*(T)$ through low-T isotherms of (a) ac susceptibility $\chi_{ac}(B)$, (b) magnetoresistivity $\rho_{xx}(B)$ and $d\rho_{xx}(B)/dB$, as well as (c) Hall resistivity $\rho_{xy}(B)$ and $d\rho_{xy}(B)/dB$. (d, left) Values of Hall coefficient $R_H = d\rho_{xy}(B)/dB$ at lower (<3.4 T) and higher (>5.5 T) field as a function of *T*, respectively, and (d, right) crossover width (FWHM) vs *T* derived from $d\rho_{xx}(B)/dB$ and $d\rho_{xy}(B)/dB$.

下面我们论证将交叉线 $B^*(T)$ 外推到零温转变成一个二级量子临界点,在图 5.17(d) 左图中,从低场和高场的霍尔系数 R_H 随着温度变化曲线,我们确信将 霍尔系数 R_H 外推到零温,低场与高场 R_H 数值差别仍然存在。右图展示在双对数 坐标中交叉线 $B^*(T)$ 的宽度随着温度的变化,这个宽度根据 $d\rho_{xx}(B)/dB$ 和 $d\rho_{xy}(B)/dB$ 在处 B^* 极小值的峰宽确定,曲线可以用 power law 很好地拟合 FWHM $\approx T^{e}$, $\varepsilon = (0.7 \pm 0.1)$,随着温度趋于零,在电阻率 $\rho_{xx}(B)$ 和霍尔系数 $R_H(B)$ 上存 在有限、不连续的下降,这就为在 $B_0^* \approx (4.6 \pm 0.1)$ T 处在载流子浓度的跳变提 供了直接的证据,归因于近藤屏蔽导致局域的 4f 电子开始巡游化。图 5.18 展示 的电阻率数据进一步支持我们的推论,与图 5.10(a)中的数据不同,这里主要 集中研究顺磁性区域的电阻率。从图 5.18(b)中可以看到当 $B \ge 4.8$ T 时,在交

86

叉线温度 $T_{FL}(B)$ (用箭头指示处)以下,电阻符合 T^2 关系, $\Delta \rho = \rho - \rho_0 = AT^2$,并 且当磁场降低经过 $B_0^* \approx 4.6$ T 时, A 值迅速增加。



图 5.18 在正常坐标(a)和双对数坐标(b)中4T和7T之间 CePdAl 电阻率随着 温度变化曲线(从上往下磁场逐渐增加)。

Figure 5.18 The low-T resistivity as a function of temperature for magnetic fields between 4 T and 7 T in a linear-linear (a)and double-logarithmic (b) representation (B increases from the top to the bottom curve).

在零温下,费米面交叉线 $B^*(T)$ 与磁有序相分离,但是与费米液体交叉线 $T_{FL}(B)$ 相交于一点,在其他的体系中也观察到类似的现象,例如 Yb(Rh0.94Ir0.06)2Si2^[106]。我们称在 $B0^*$ 和 B_{cp} 之间的相为p相,与 Yb(Rh0.94Ir0.06)2Si2 中间区域的性质不同,p相内并没有表现出明显的费米液体行为。 $T_p(B)$ 交叉线开 始于一个多重量子临界点(4.2 T,0.8 K),这里是 p相与磁性 c 相的一级相变线, 同时也是短程有序 $B_m(T)$ 交叉线终止点。 $B_m(T)$ 交叉线表示从顺磁极化相到阻挫 诱导的具有反铁磁短程有序相的过渡,因此,可以自然地认为p相起源于磁性的 阻挫,穿过 $T_p(B)$ 交叉线,可能表示自旋从赛曼劈裂诱导的自旋液体态过渡到磁 性阻挫导致的自旋液体态。在 $T_p(B)$ 以上,电阻率符合费米液体行为, $\Delta p_{xx} = AT^2$, 并且具有较大的A值,如图 5.19 所示,在 $T_p(B)$ 以下,电阻率下降地更加迅速, n>2,表明额外的自旋翻转散射被冻结,可能是由于低温下阻挫作用能够表现出



图 5.19 CePdAl 在 4 T 以上的温度磁场相图,利用不同温度和磁场下 n 值绘制的等 高线图。

Figure 5.19 *B-T* phase diagram of CePdAl for B > 4 T. Contour plot mapping the values of *n* from the fitting $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$.

来。显然, CePdAl 中这个新的低温量子顺磁态在 B_0 *附近电阻率上并没有表现出 明显的非费米液体行为。在测量数据不确定性的范围内,可以认为 $T_p(B) = B^*(T)$ 和 $T_{FL}(B)$ 在近藤破坏不稳定点处融合, $B_0^* \approx (4.6 \pm 0.1)$ T, 在温度磁场相图中, 点 (0 K, B_0^*)分离具有 $T_p(B)$ 能量尺度与小费米面的顺磁相和具有 $T_{FL}(B)$ 能量尺 度与大费米面的重费米子相。

这里必须指出 B_{cp} 和 B_0 *是很大的磁场,对应赛曼劈裂能量已经很大,将会降低量子涨落相关的自旋谱重,就像在比热数据中观察到的较宽肖特基反常一样 ^[139,140]。这里讨论赛曼劈裂对 CePdAl 物理性质的影响:首先,当 $B > B_0$ *时,在 费米液体温度 $T_{FL}(B)$ 以上,电阻率随着温度的增加显然比 T² 更快,如图 5.19 所 示,表明温度较高时,被赛曼劈裂能冻结的自旋翻转散射被部分地释放出来,我 们也将 B_0 *处附近不存在线性电阻行为以及其他量子临界特征部分地归结于自旋 翻转散射冻结。第二,在低温下,随着磁场的增加并且经过 B_0 *,会伴随着部分 自旋翻转冻结过程的增加,这就解释为什么随着磁场的增加自旋磁化率整体在逐 渐降低,同时,随着磁场的增加,低温电阻率拟合 T^2 得到的 A 值一直单调的降 低,在 B_{cp} 处存在一个极大值,电阻率 $\rho_{xx}(B)$ 和交流磁化率 $\chi_{ac}(B)$ 曲线在 B_{cp} 处也 88 存在一个极大值,电子比热系数同样在 B_{cp} 处存在一个极大值^[139,140],这些现象 表明"*c-p*"相变只是一个微弱的一级相变。在图 5.18(b)的插图中,*A* 随磁场 *B* 变化曲线在 B₀*处变化十分陡峭,确实表明存在潜在的近藤破坏,随着温度进 一步降低,*A* 随磁场变化曲线在 B₀*处是否会存在尖锐的峰仍然是令人十分感兴 趣的开放问题。

5.4 CePdAl 在压力下的量子临界

我们采用活塞圆筒压力装置对 CePdAl 进行加压,最高压力达到 2.2 GPa,测量了在不同压力下电阻和交流磁化率随着温度变化曲线,根据这些曲线的特点,可以得到一个压力温度相图,与温度磁场相图类似,不存在典型的量子临界点,而是在磁有序与费米液体区域之间存在一个区域,对应的 2>n>1,表现出非费米液体行为,这一点与磁场下的情况又有些不同。

5.4.1 CePdAl 在压力下的电阻率和交流磁化率

在零场下,不同压力下的电阻率和交流磁化率随着温度变化曲线如图 5.20 所示,对图 5.20 (a)中不同压力下的 $\rho(T)$ 拟合 $\rho(T) = \rho_0 + AT$,相对应的 n 值,根据 n 值可以绘制相应的等高线图,进而判断是属于费米液体还是非费米液体行为,下文会有更具体的讨论。反铁磁相变温度 $T_N(P)$ 可以根据交流磁化率 $\chi'(T)$ 对温度导数的极大值来确定,如图 5.20 (c)所示,显然 $T_N(P)$ 随着压力的增加而降低,在 $P_{c1} \approx 0.9$ GPa 处消失,符合一般规律。对于 Ce 基重费米子化合物,压力对其反铁磁有明显的抑制作用,这里有两方面因素:第一,压力会加强局域磁矩与传导电子的耦合,进而近藤效应会增强,由于近藤效应与 RKKY 作用之间是竞争关系,所以会抑制反铁磁序;第二,压力会使 Ce 原子的有效磁矩会降低,反铁磁耦合减弱导致反铁磁温度降低。在交流磁化率 $\chi'(T)$ 曲线中的峰值 T_m 处,则代表与阻挫相关的短程有序开始形成,尽管在 $P_{c1} \approx 0.9$ GPa 处,长程的磁有序消失,但是,在 T_m 处峰并没有消失,表示短程的反铁磁关联仍然存在,一直持续到 $P_{c2} \approx 1.7$ GPa 才消失,显然在 $P_{c1} = P_{c2}$ 的顺磁区域内,阻挫起到至关重要的作用。



图 5.20 零场不同压力电阻(a)和交流磁化率(b)随着温度变化曲线,(c)零压交流磁化率对温度导数随温度变化。

Figure 5.20 Zero-field results of both the resistivity $\rho(T)$ (a) and the real part of the ac susceptibility $\chi^{c}(T)$ (b), obtained at varying pressures. (c) $d\chi^{c}(T)/dT$ vs. *T* at p = 0 GPa.

为了更好地描述非费米液体区域,我们根据 Δρ(T) = AT² 和 A'Tⁿ (n < 2)拟合 得到系数 A 和 A'以及剩余电阻率ρo 在零场下随着压力变化曲线,如图 5.21 所示, 这三个量均在 P_{c1} 处有明显的尖峰,同时 n 会达到一个极小值(1.4)。在反铁磁



图 5.21 剩余电阻率、电阻率系数 A 和 A'随着压力的变化。

Figure 5.21 Coefficients *A* and *A*' in $\Delta \rho(T) \sim T^n$, with n = 2 and n < 2, respectively, as well as the residual resistivity ρ_0 as a function of *p*.

区域内 n 值为 2, 在 P_{c1} 处迅速的降低,随后在 P_{c2} 处重新恢复到 2。相比之下, ρ₀ 随着磁场变化规律非常不同,在 P_{c1} 存在明显的峰值,但是在 P_{c2} 处只有一个 非常微弱的小峰。

图 5.22 单独展示了在非费米液体区域三个不同压力点下零场电阻随着温度 变化曲线,这些结果表明在这个非费米液体区域内随着压力的释放"量子临界强 度"在增加。非常特殊的一点是在这个区域内温度较高时,电阻率比较符合线性 行为,但是在较低温度下转变成 power law, Δρ(T) = ATⁿ,1 < n <2,并且这个中 间交叉点随着压力的降低而降低,在接近临界压力 Pel≈0.9 GPa 过程中,n从1.7 (1.44 Gpa)降低到 1.6 (1.15 GPa),最后降低到临界值 1.4 (0.93 GPa)。在 Ni 的 0.2 和 0.14 掺杂 CePdAl 样品的比热数据中,同样观察到类似的趋势。在这个 压力区域内,这种奇异的输运和热力学性质为量子临界态的存在提供了非常可靠 的证据。相比没有明显阻挫的重费米子体系,这种类型的量子临界态已经纠缠在 一起^[144, 145, 146],奇异输运和热力学性质在低温下的连续变化很可能表明阻挫诱 导量子临界态的存在。



图 5.22 在量子临界区域内,零场不同压力下 (*p* = 0.93, 1.15 和 1.44 GPa) 电阻率 随着温度变化曲线。

Figure 5.22 Pressure dependence of ρ (T, B = 0) as a measure of the "quantum critical strength" within the quantum critical phase. For all the three pressures (p = 0.93, 1.15 and 1.44 GPa) within the quantum critical phase.

5.4.2 CePdAl 的压力温度相图

依据其在压力下电阻率 ρ_{xx} 和交流磁化率 χ_{ac} 在零场下随着温度变化曲线,可 以得到 CePdAl 在低温下零场的温度压力相图,如图 5.23 所示,在 $P_{c1}\approx 0.9$ GPa 反铁磁有序消失,与之前的实验一致^[130]。我们并没有观察到典型量子临界点, 而是在 $P = P_{c1}$ 和 $P_{c2} \approx 1.7$ GPa 之间存在一个量子临界区域,这点与温度磁场相 图类似。在 P_{c1} 和 P_{c2} 区域内,根据 $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ 拟合得到 1 < n < 2,表现出非 费米液体行为,这有与温度磁场相图的中间区域不同,在 P_{c1} 以下和 P_{c2} 以上, *n*



图 5.23 零场下 CePdAl 的压力温度相图。 Figure 5.23 *T-p* phase diagram of CePdAl for B = 0 T.

=2,表现出明显的费米液体行为。相图中 Tm(p)曲线可以和零压的下交叉线 Tm(B) 平滑连接在一起,按照上文关于 Tm(B)的理解,可以认为 Tm(p)表示与阻挫有关的 短程关联出现的边界,最终在 Pc2 处消失,短程关联彻底被抑制,系统真正进入 费米液体态。

5.5 CePdAl 在变压和变磁条件下的行为

对于这种复杂的量子临界区域,近藤阻挫体系 CePdAl 提供了一个阐明阻挫 与近藤耦合之间竞争的机会,为了达到这个目的,我们有必要引入更多的参量一 起来调控该体系,结合常压下磁场对 CePdAl 的调控,我们研究了在不同压力下 92 CePdAl 输运和磁性性质随着磁场的变化规律,进而总结了其在零温下的磁场压力相图。

5.5.1 不同压力下 CePdAl 在磁场中的电阻率和交流磁化率

在 *T*=0.08 K 时,不同压力下的电阻率和交流磁化率随着磁场变化曲线如图 5.24 所示,在零压下,交流磁化率扫场曲线肩膀处和电阻率扫场曲线的转折点都 表示近藤破坏点 *B*₀*,刚好比磁有序的临界磁场高。显然随着压力的增加,*B*₀*在 逐渐地降低,并且在临界压力 *P*_{e1} 附近从一个肩膀形状变成一个凸峰,如图 5.24 (a)所示,根据交流磁化率曲线,*B*₀*(*T*)在 0.82 和 0.93 GPa 之间有个明显的降低。在常压下,这种 Mott 过渡场可以从磁电阻变宽的跳变中得到,如图 5.24(b) 所示,同样比 AF 临界场高。在低场下,AF 相变点逐渐地变宽,Mott 过渡场却 逐渐地变成一个肩膀结构,与交流磁化率的行为比较一致。



图 5.24 T = 0.08 K,不同压力下交流磁化率 (a)和电阻率随磁场变化曲线 (b)。 Figure 5.24 (a) $\chi'(B)$ at T = 0.08 K measured under various pressures. Inset shows $B^*(T = 0.08$ K) vs p. (b) $\rho(B)$ for various pressures measured at T = 0.08 K. The arrows denote the location of $B^*(p)$.

压力会增加近藤耦合的强度,进而增强近藤破坏,减小赛曼劈裂(从电阻率 随温度变化曲线得到),因此可以展示出真正的非费米液体行为。当*B*=2T时, *T-p* 相图如图 5.25 (a) 所示, 与图 5.23 非常类似。但又有些不同, 当*B*=0 T 时, 在 0.9 – 1.7 GPa 之间电阻率指数 1.4 < n < 2, 当*B*=0 T 时, 在 0.8 – 1 GPa 之间 电阻率指数 *n*=(1∓0.1)。作为补充, 在 *P*=0.82 GPa 时的 *T-B* 相图如图 5.25 (b) 所示, 相比在常压下的 *T-B* 相图[图 5.14], 最明显的区别就是可以在 3 T 附近观 察到典型的非费米液体行为: 电阻率指数 *n*=(1∓0.1), 一直从 0.4 K 持续到 0.06 K(最低温度), 在 *B* > *B*₀*处又进入典型的费米液体区域。



图 5.25 在磁场和压力联合控制下的非费米液体行为研究, (a)温度压力相图 (B = 2 T), (b)温度磁场相图 (p = 0.82 GPa)。

Figure 5.25 Non-Fermi-Liquid behavior studied at combined control parameters of magnetic field and hydrostatic pressure. (a) *T-p* phase diagram at finite field (B = 2 T). (b) *T-B* phase diagram at finite pressure (p = 0.82 GPa).

5.5.2 CePdAl 在零温下磁场压力相图

将 5.25(a)中的相图推广到所有的磁场下或者将 5.25(b)中的相图推广到 所有的压力下,只取零温下的数据就可以得到 CePdAl 在零温下磁场压力相图, 如图 5.26(a)所示,等高线图是根据确定磁场下的电阻率随温度变化曲线拟合 power law 得到。最为重要地:零温下的磁场压力相图揭示了在量子 AFM 相变 线与 Mott 过渡线 *B*₀*(*p*)之间存在一个量子临界相。*B*₀*(*p*)包含以下几个部分:(a) 一条连续的量子相变(QPTs)或者量子临界点(QCPs)线在常压到 0.3 GPa 之 间;(b)在 0.8 GPa 到略低于 1 GPa 的区域,线性电阻行为一直持续到最低温 度,并且 *A* 值无论是随着磁场还是压力都在该区域内发散,这两点暗示着存在 94


图 5.26 零温(a) 压力磁场相图, (b) 全局 $G - J_K/I$ 相图示意图。 Figure 5.26 Experimental p - B (a) and schematic global $G - J_K/I$ (b) phase diagrams at zero temperature.

一条连续的 QCPs 线; (c) 在 1 Gpa 以上一直持续到 *P*_{c2} 区域内,像是非费米液体区域[Δρ(*T*) ~ *T*^{*}, *n* < 2]与费米液体区域[Δρ(*T*) ~ *T*²]之间的交叉线,在这个区域内的系数 *A* 值比较大但并没有发散。Mott 过渡线并不能通过角分辨电子发射谱和量子振荡来证明,主要是由于较低的温度以及较小的磁场。费米面的变化只能通过在常压和小压力下 (a 区域)的电阻率和交流磁化率随着磁场变化曲线的特征从侧面证明。考虑连续性,我们很自然地将费米面的突变外推到 (b) 区域的Mott 过渡线处。

我们的结果可以从全局相图的视角中得到,如图 5.26 (b)所示,由两个量 来表示:一个是近藤效应 (*J*_K)与 RKKY 相互作用 (*I*)的比值,另一个是局域 磁矩的量子涨落程度 (*G*)。磁场和压力并不能直接影响 Kagomé 格子的阻挫, 表明存在一个较大的阻挫值,但是可以通过改变 RKKY 相互作用的有效距离间 接改变 *G* 值,同时也改变了 *J*_K/*I* 的比值,这意味着磁场和压力并不是很具有一 般性的量,只能从全局相图中截取两个区域。我们可以定性地从 *G* - *J*_K/*I* 相图中 投影出 *B* - *p* 平面,解释在具有近藤破坏阻挫诱导的顺磁区域与具有小费米面(*P*s) 之间的非费米液体相。暗示着我们结果在另一方面的重要性:从磁有序相到一个 顺磁非费米液体相变相变呈现出一个具有磁矩新奇的金属 AF QCP,这在哈密顿

95

量中,局域磁矩与传导电子之间存在近藤耦合,但是基态属于近藤破坏。虽然全局相图一直暗含这种量子临界,但是被证明很难观测到^[147]。更低温度的测量能 否将 QCP 相关的奇点与 Mott 过渡线相关的非费米液体态分离开是未来研究中 很有趣的开放问题。

5.6 总结

在重费米子几何阻挫化合物 CePdAl 性质研究中,我们通过测量并仔细分析 电阻率 ρ_{xx} 、交流磁化率 χ_{ac} 和霍尔电阻率 ρ_{xy} 分别随着磁场、温度和压力变化特 征,确定相变和交叉点的位置,描绘出 CePdAl 的温度磁场相图和压力温度相图。 CePdAl 的温度磁场相图在低温下分成三个部分:反铁磁相区域(低场)、费米 液体 FL 区域(高场)和量子顺磁区域 p 相。本章着重研究极低温下的霍尔,在 零压下,发现在 p 相附近,体系发生了"大费米面"和"小费米面"的变化, 二者相之间存在一条明显的交叉线 $B^*(T)$,零温时终止于近藤破坏不稳定点, B_0^* ≈ 4.6 T。除了磁场,我们还可以通过压力抑制 CePdAl 的反铁磁相变,类似磁场 调控,从反铁磁态被压制(P_{c1}),到费米液体的出现(P_{c2}),存在一个很宽的压 力区域($P_{c1} - P_{c2}$),即量子顺磁 p 相。我们的结果表明在具有严格化学计量比 的重费米子金属材料中,一个远离磁有序区域的近藤破坏量子临界点可以存在的, 这导致材料会出现一个很宽的量子临界顺磁相,该区域内是否会发生非常规超导 是下一步要关注的重点之一。

第6章 总结与展望

我们详细测量了铈基重费米子半导体 CeRu2Al10、重费米子半金属 CeRu4Sn6 以及重费米子阻挫材料 CePdAl 在低温下的电输运,热输运和磁化率,并且研究 它们在磁场和压力下的行为,进而讨论 CeRu2Al10和 CeRu4Sn6中可能存在的"隐 藏序"和拓扑电子态对物性的影响,以及 CePdAl 中几何阻挫可能导致的量子顺 磁态,得到了以下结论:

(1) 在 *T*₀ = 27 K 时, CeRu2Al₁₀ 进入未知的有序相,在其 ρ(*T*)和*S*(*T*)曲线 上都出现了额外的峰,能斯特系数*v*(*T*)在相变温度 *T*₀ 以下迅速增加。同时在有 序相内,热导率上有额外的增加,并且会受到磁场的抑制,因此,可以将热导率 上的额外增加归因于低能的磁性激发,类似的热导率行为在URu2Si2的"隐藏序" 中也存在。在相变温度 *T*₀ 以上,CeRu2Al₁₀ 的性质与传统的近藤半导体行为比较 一致,但它却在比较高的温度下形成磁有序,有效磁矩非常小,让人难以置信, 就像 URu2Si2 中的隐藏序相一样,非常微弱的反铁磁磁矩很难构成 *T_h* 之下的序 参量,然而却可以强烈地影响有序相的热导率等热输运行为。同样地,在 CeRu2Al₁₀中,也存在类似的矛盾,迫切需要进一步的研究。

(2)通过对 CeRu₄Sn₆ 电阻率数据拟合,可以得到其高温能隙大概为 130 K, 低温能隙不到 1 K, 压力实验表明两个能隙都随着压力的增加而增大,从侧面说 明杂化能带中的电子关联在逐渐增强,Ge 掺杂的样品电阻率也随着掺杂浓度的 提高而增大,证明我们压力的实验结果是准确的。另外,压力的调节也为我们提 供了一个研究 CeRu₄Sn₆ 拓扑性质的机会,低温下电阻率平台很可能起源于受拓 扑保护的电子态,与 SmB₆ 非常类似。这里需要指出:非平庸的拓扑能带结构随 着压力如何演化仍然是不清楚的,需要进一步的深入研究。

(3)CePdAl的温度磁场相图在低温下分成三个部分:反铁磁相区域(低场)、 费米液体 FL 区域(高场)和量子顺磁区域*p*相。在零压下,我们发现在*p*相附 近,体系发生了"大费米面"和"小费米面"的变化,二者相之间存在一条明 显的交叉线 *B**(*T*),零温时终止于近藤破坏不稳定点,*B*0*≈4.6 T。除了磁场,我 们还可以通过压力抑制 CePdAl 的反铁磁相变,类似磁场调控,从反铁磁态被压

97

制(P_{c1}),到费米液体的出现(P_{c2}),存在一个很宽的压力区域(P_{c1} - P_{c2}), 即量子顺磁 p 相。我们的结果表明在具有严格化学计量比的重费米子金属材料 中,一个远离磁有序区域的近藤破坏量子临界点可以存在的,这导致材料会出现 一个很宽的量子临界顺磁相,该区域内是否会发生非常规超导是下一步要关注的 重点之一。

参考文献

[1] G. R. Stewart, Z. Fisk and M. S. Wire, New Ce heavy fermion system: CeCu₆, *Physical Review*, 30, 482 (1984).

[2] J. Aarts, C. D. Bredl, et al., Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.* 3 892 (1976).

[3] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk and J. L. Smith, UBe₁₃: an unconventional actinide superconductor, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1595(1983).

[4] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, et al., Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, L337 (2001).

[5] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, et al., Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃, *Phys. Rev. B* 42, 6842 (1990).

[6] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, et al., Formation of an anisotropic energy gap in the valence-fluctuating system of CeNiSn. *Phys. Rev. B* 41, 9607 (1990).

[7] H. von Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, et al., Non-Fermi-liquid behavior in a heavy fermion alloy at a magnetic instability. *Phys. Rev. Lett.* 72, 3262 (1994).

[8] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, et al., YbRh₂Si₂: pronounced non-Fermi-liquid effects above a low-lying magnetic phase transition. *Phys. Rev. Lett.* 85, 626 (2000).

[9] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, et al., Heavy-fermion superconductivity at $T_c = 2 \text{ K}$ in the antiferromagnet UPd₂Al₃. *Zeitschrift fur Physik B*, 84, 1(1991).

[10] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, et al., Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* 55, 2727 (1985).

[11] Kondo, J, Resistance minimum in dilute magnetic alloys, *Progress of Theoretical Physics* 32, 37 (1964).

[12] 李正中. *固体理论* (高等教育出版社,书号: 7-04-011576-X/TP.418,北京, 2002).

[13] K. G. Wilson, The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem, *Rev. Mod. Phys.* 47, 773 (1975).

[14] P. W. Anderson, Localized Magnetic States in Metals, *Phys. Rev. B* 124, 41 (1961).

[15] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians, *Phys. Rev.* 149, 491 (1966).

[16] T. Penney, J. Stankiewicz, S. von Molnar, Z. Fisk, J. L. Smith and H. R. Ott, Hall effect in the heavy Fermion systems CeCu₆ and UBe₁₃, *J. Magn. Magn. Mater.* 54–57, 370 (1986).

[17] T. M. Rice and K. M. Ueda, Gutzwiller Variational Approximation to the Heavy-Fermion Ground State of the Periodic Anderson Model, *Phys. Rev. Lett.* 55, 995 (1985).

[18] T. M. Rice, K. Ueda, H. R. Ott and H. Rudigier, Normal-state properties of heavyelectron systems, *Phys. Rev. B* 31, 594 (1985).

[19] M. C. Gutzwiller, Correlation of Electrons in a Narrow s Band, *Phys. Rev.* 137, A1726 (1963).

[20] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda, The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model, *Rev. Mod. Phys.* 69, 809 (1997).

[21] S. E. Barnes, New method for the Anderson model, J. Phys. F 6, 1375 (1976).

[22] P. Coleman, New approach to the mixed-valence problem, *Phys. Rev. B* 29, 3035 (1984).

[23] D. M. Newsn and N. Read, Mean-field theory of intermediate valence/heavy, *Adv. Phys*, 36, 799 (1987).

[24] K. Kadowaki and S. B. Woods, Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds, *Solid State Commun.* 58, 507 (1986).

[25] N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura, Universality in heavy-fermion systems with general degeneracy, *Phys. Rev. Lett.* 94, 057201 (2005).

[26] H. Kontani, Generalized Kadowaki–Woods relation in Er- and Sm-based heavy fermion systems, *Physica B* 359-361, 202 (2005).

[27] H. Kontani, Anomalous transport phenomena in Fermi liquids with strong magnetic fluctuations, *Rep. Prog. Phys.* 71, 026501 (2008).

[28] P. Coleman, from lecture note, APS Boulder Summer School, (2008).

[29] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).

[30] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Physica B & C* 91B, 231 (1977).

[31] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge: Cambridge University Press, 1993).

[32] G. R. Stewart, 32. Heavy-fermion systems, *Rev. Mod. Phys.* 73, 797 (2001). and Addendum: Non-Fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals, *Rev. Mod. Phys.* 78, 743(2006).

[33] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1999).

[34] B. Cowan, Topics in Statistical Mechanics (Imperial College Press, 2005).

[35] P. M. Chaikin, and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University, New York, 1995).

[36] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini and D. Shahar, Continuous quantum phase transitions, *Rev. Mod. Phys.* 69, 315 (1997).

[37] E. Dagotto, Correlated electrons in high-temperature superconductors, *Rev. Mod. Phys.* 66, 763 (1994).

[38] M. B. Maple, High-temperature superconductivity, *J. Magn. Magn. Mater.* 177, 18 (1998).

[39] J. Orenstein and A. J. Millis, Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity, *Science* 288, 468 (2000).

[40] S. Sachdev, Quantum Criticality: Competing Ground States in Low Dimensions *Science* 288, 475 (2000).

[41] Pinczuk, Eds., Perspectives in Quantum Hall Effects: Novel QuantumLiquids in Low-Dimensional Semiconductor Structures (Wiley, New York) (1996).

[42] D. Bitko, T. F. Rosenbaum and G. Aeppli, Quantum Critical Behavior for a Model Magnet, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 940 (1996).

[43] H. von Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions, *Rev. Mod. Phys.* 79, 1015 (2007).

[44] T. Pietrus, B. Bogenberger, S. Mock, M. Sieck and H. v. Löhneysen, Pressure dependence of the Néel temperature in antiferromagnetic CeCu_{6-x}Au_x for $0.3 \le x \le 1.3$ Non-Fermi-liquid behaviour in magnetic d- and f-electron systems, *Physica B* 206-207, 317 (1995).

[45] S. R. Julian, F. V. Carter, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, S. J. Lister, N. D. Mathur, G. J. McMullan, C. Pfleiderer, S. S. Saxena, I. R. Walker, N. J. W. Wilson and G. G. Lonzarich, Non-Fermi-liquid behaviour in magnetic d- and f-electron systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181, 265 (1998). 102 [46] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn and F. Steglich, YbRh₂Si₂: Pronounced Non-Fermi-Liquid Effects above a Low-Lying Magnetic Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.* 85, 626 (2000).

[47] S. L. Bud'ko, E. Morosan and P. C. Canfield, Magnetic field induced non-Fermiliquid behavior in YbAgGe single crystals, *Phys. Rev. B* 69, 014415 (2004).

[48] H. J. Schulz, Fermi liquids and non-Fermi liquids(March 1995).

[49] Senthil, Todadri, Critical Fermi surfaces and non-Fermi liquid metals. *Phys. Rev. B* 78, 03510 (2008).

[50] M. Nakashima, H. Kohara, A. Thamizhavel, T. D. Matsuda, Y. Haga, M. Hedo, Y. Uwatoko, R. Settai and Y.Onuki, Pressure-induced superconductivity of Ce₂Ni₃Ge₅, *Physica B* 378–380, 402 (2006).

[51] M. S. Torikachvili, S. Jia, E. D. Mun, S. T. Hannahs, R. C. Black, W. K. Neils, D. Martien, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Six closely related YbT_2Zn_{20} (T = Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir) heavy fermion compounds with large local moment degeneracy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A. 104, 9960 (2007).

[52] U. Ranchschwalbe et al, Magnetic properties of CeCu₂Si₂, *J. Magn. Magn. Mater.*47, 33 (1985).

[53] Z. Fisk and J. P. Remeika, *Growth of single crystals from molten metal fluxes, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 12, p. 53. Elsevier, Amsterdam.

[54] A. M. Strydom, Thermal and electronic transport in CeRu₂Al₁₀: Evidence for a metal–insulator transition, *Phys. B* 404, 2981 (2009).

[55] T. Nishioka, Y. Kawamura, T. Takesaka, R. Kobayashi, H. Kato, M. Matsumura,K. Kodama, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, Novel Phase Transition and the

Pressure Effect in YbFe₂Al₁₀-type CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os), *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 123705 (2009).

[56] H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kata and M. Matsumura, Existence of Fine Structure inside Spin Gap in CeRu₂Al₁₀, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 083701 (2010).

[57] D. D. Khalyavin, A. D. Hillier, D. T. Adroja, A. M. Strydom, P. Manuel, L. C. Chapon, P. Peratheepan, K. Knight, P. Deen, C. Ritter, Y. Muro and T. Takabatake, Long-range magnetic order in CeRu₂Al₁₀ studied via muon spin relaxation and neutron diffraction, *Phys. Rev. B* 82, 100405(R) (2010).

[58] H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko and N. Metoki, Magnetic Structure Determination of CeT_2Al_{10} (T = Ru and Os): Single Crystal Neutron Diffraction Studies, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 073701 (2011).

[59] Y. Muro, K. Motoya, Y. Saiga and T. Takabatake, Semiconducting behaviour in CeT₂Al₁₀ (T=Fe and Ru), *J. Phys.: Conf. Series* 200, 012136 (2010).

[60] P. Sun, B. P. Wei, J. H. Zhang, J. M. Tomczak, A. M. Strydom, M. Søndergaard,B. B. Iversen and F. Steglich, Large Seebeck effect by charge-mobility engineering, *Nat. Commun.* 6, 7475 (2015).

[61] M. Matsumura, Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, H. Kato, T. Nishioka, Y. Tokunaga, S. Kambe and H. Yasuoka, Novel Phase Transition in CeRu₂Al₁₀ Probed by 27Al-NQR/NMR — No Evidence of Magnetic Ordering, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 123713 (2009).

[62] S.-i. Kimura, H. Tanida, M. Sera, Y. Muro, T. Takabatake, T. Nishioka, M. Matsumura and R. Kobayashi, Relation between c-f hybridization and magnetic ordering in CeRu₂Al₁₀: An optical conductivity study of Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Al₁₀ (x \leq 0.05), *Phys. Rev. B* 91, 241120(R) (2015).

[63] A. LeR Dawson, W. R. Datars, J. D. Garrett and F. S. Razavi, Electrical transport in URu₂Si₂, *J. Phys. Condens. Matter* 1, 6817 (1989).

[64] K. Behnia, R. Bel, Y. Kasahara, Y. Nakajima, H. Jin, H. Aubin, K. Izawa, Y. Matsuda, J. Flouquet, Y. Haga, Y. Onuki and P. Lejay, Thermal Transport in the Hidden-Order State of URu₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.* 94, 156405 (2005).

[65] P. A. Sharma, N. Harrison, M. Jaime, Y. S. Oh, K. H. Kim, C. D. Batista, H. Amitsuka and J. A. Mydosh, Phonon Thermal Transport of URu₂Si₂: Broken Translational Symmetry and Strong-Coupling of the "Hidden Order" to the Lattic, *Phys. Rev. Lett.* 97, 156401 (2006).

[66] D. R. Gardner, C. J. Bonnoit, R. Chisnell, A. H. Said, B. M. Leu, T. J. Williams, G. M. Luke and Y. S. Lee, Inelastic x-ray scattering measurements of phonon dynamics in URu₂Si₂, *Phys. Rev. B* 93, 075123 (2016).

[67] H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato and M. Matsumura, Anisotropic Transport Properties of CeRu₂Al₁₀, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 063709 (2010).

[68] C. S. Lue, H. F. Liu, B. D. Ingale, J. N. Li and Y. K. Kuo, Transport, thermoelectric, and thermal expansion investigations of the cage structure compound CeOs₂Al₁₀, *Phys. Rev. B* 85, 245116 (2012).

[69] Y. Muro, K. Yutani, J. Kajino, T. Onimaru and T. Takabatake, Anisotropic c–f hybridization in the Kondo semiconductor CeFe₂Al₁₀, *J. Korean Phys. Soc.* 63, 508 (2013).

[70] X. M. Wang, C. Fan, Z. Y. Zhao, W. Tao, X. G. Liu, W. P. Ke, X. Zhao and X. F. Sun, Large magnetothermal conductivity of HoMnO₃ single crystals and its relation to the magnetic-field-induced transitions of magnetic structure, *Phys. Rev. B* 82, 094405 (2010).

[71] F. Bourdarot, S. Raymond and L. P. Regnault, Neutron scattering studies on URu₂Si₂, *Philos. Mag.* 94, 3702 (2014).

[72] R. Jin, Y. Onose, Y. Tokura, D. Mandrus, P. Dai and B. C. Sales, In-Plane Thermal Conductivity of Nd₂CuO₄: Evidence for Magnon Heat Transport, *Phys. Rev. Lett.* 91, 146601 (2003).

[73] In the vicinity of a critical field where a magnetic phase transition takes place, thermal conductivity can be suppressed by field induced fluctuations, cf. Ref. [70]

[74] D. Walton, J. E. Rives and Q. Khalid, Thermal Transport By Coupled Magnons and Phonons in Yttrium Iron Garnet at Low Temperatures, *Phys. Rev. B* 8, 1210 (1973).

[75] A. Amoto, D. Jaccard, J. Sierro, F. Lapierre, P. Haen, P. Lejay and J. Flouquet, Thermopower and magneto-thermopower of CeRu₂Si₂ single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* 76-77, 263 (1988).

[76] F. Strigari, T. Willers, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, Z. Hu, Y. Y. Chin, S. Agrestini, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng and A. Severing, Crystal-field ground state of the orthorhombic Kondo insulator CeRu₂Al₁₀, *Phys. Rev. B* 86, 081105(R) (2012).

[77] R. Bel, H. Jin, K. Behnia, J. Flouquet and P. Lejay, Thermoelectricity of URu₂Si₂: Giant Nernst effect in the hidden-order state, *Phys. Rev. B* 70, 220501(R) (2004).

[78] P. Sun and F. Steglich, Nernst Effect: Evidence of Local Kondo Scattering in Heavy Fermions, *Phys. Rev. Lett.* 110, 216408 (2013).

[79] K. Behnia, D. Jaccard and J. Flouquet, On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 5187 (2004).

[80] T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Sumiyoshi, S. Fujimoto, A. Levchenko, T. Shibauchi and Y. Matsuda, Colossal thermomagnetic response in the exotic superconductor URu₂Si₂, *Nat. Phys.* 11, 17 (2015).

[81] D. J. Kim, J, Xia and Z. Fisk, Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride, *Nat. Mater.* 13, 466 (2014).

[82] P. Y. Chang, O. Erten and P. Coleman, Möbius Kondo insulators, *Nat. Phys.* 13, 794 (2017).

[83] J. W. Allen, B, Batlogg and P, Wachter, Large low-temperature Hall effect and resistivity in mixed-valent SmB₆, *Phys. Rev. B* 20, 4807 (1979).

[84] P. Riseborough, Heavy fermion semiconductors, Adv. Phys. 49, 257 (2000).

[85] J. M. Tomczak, Thermoelectricity in correlated narrow-gap semiconductors, J. *Phys.: Condens. Matter*, 30, 183001 (2018).

[86] Yuanfeng Xu, Changming Yue, Hongming Weng and X Dai, Heavy Weyl Fermion state in CeRu₄Sn₆, *Phys. Rev. X* 7, 011027 (2017).

[87] I. Das and V. Sampathkumaran, Electrical-resistance anomalies in a Ce-Ru-Sn phase, *Phys. Rev. B* 46, 4250 (1992).

[88] P. Wissgott and K, Held, Electronic structure of CeRu₄Sn₆: a density functional plus dynamical mean field theory study, *Eur. Phys. J. B* 89, 5 (2016).

[89] V. Guritanu, P. Wissgott, T. Weig, H. Winkler, J. Sichelschmidt, M. Schefer, A. Prokoev, S. Kimura, T. Iizuka, A. M. Strydom, M. Dressel, F. Steglich, K. Held and S. Paschen, Anisotropic optical conductivity of the putative Kondo insulator CeRu₄Sn₆, *Phys. Rev. B* 87, 115129 (2013).

[90] A. M. Strydom, Z. Guo, S. Paschen, R. Viennois and F. Steglich, Electronic properties of semiconducting CeRu₄Sn₆, *Physica B* 359–361, 293 (2005).

[91] E. M. Brüning, M. Brando, M. Baenitz, A. Bentien, A. M. Strydom, R. E. Walstedt and F. Steglich, Low-temperature properties of CeRu₄Sn₆ from NMR and specific heat measurements: Heavy fermions emerging from a Kondo-insulating state, *Phys. Rev. B* 82, 125115 (2010).

[92] X. B. Xia, B. Shen, M. Smidman, Y. Chen, H. Lee and H. Q. Yuan, Tuning the Heavy Fermion State of CeFeGe₃ by Ru Doping, *Chin. Phys. Lett.* 35, 067102 (2018).

[93] M. Sundermann, F. Strigari, T. Willers, H. Winkler, A. Prokofiev, J. M. Ablett, J.
P. Rueff, D. Schmitz, E. Weschke, M. M. Sala, A. Al-Zein, A. Tanaka, M. W.
Haverkort, D. Kasinathan, L. H. Tjeng, S. Paschen and A. Severing, CeRu₄Sn₆: a strongly correlated material with nontrivial topology, *Sci. Rep.* 5 17937 (2015).

[94] M. F. Hundley, et al., Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃, *Phys. Rev.* 42 6842 (1990).

[95] H. Winkler, K. A. Lorenzer, A. Prokoev and S. Paschen, Anisotropic electrical resistivity of the Kondo insulator CeRu₄Sn₆, *J. Phys.: Confer. Series* 391 012077 (2012).

[96] T. Sawamura, T. Kagayama and G. Oomi, Kondo state of the mixed-valent compound CePd₃ under high pressure, *Physica B* 239 106(1997).

[97] There was a confusion on the energy gap E_g of polycrystalline CeRu₄Sn₆ in literatures, because sometimes the activation energy E_a was referred to as E_g . Note that $E_a = E_g/2$ on the assumption of a particle-hole symmetric band gap. We employ E_g to characterize the band gap energy in our paper.

[98] M. Shahrokhvand, S. Pezzini, M. R. van Delft, U. Zeitler, N. E. Hussey and S. Wiedmann, Bulk and in-gap states in SmB₆ revealed by high-field magnetotransport, *Phys. Rev. B* 96, 205125(2017).

[99] K. Sengupta, K. K. Iyer, R. Ranganathan and E. V. Sampathkumaran, Unusual pressure response of electronic transport properties of a Kondo insulator CeRu₄Sn₆, *J. Phys. Confer. Series* 377 012029(2012).

[100] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. T. Thompson, Z. Fisk and J. M. Lawrence, Evidence for a 'coherence' gap in Ce₃Bi₄Pt₃, *Physica B* 171 254(1991).

[101] T. Takabatake, M. Nagasawa, H. Fujii, G. Kido, M. Nohara, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, R. Helfrich, U. Ahlheim, K. Fraas, C. Geibel and F. Steglich, Anisotropic suppression of the energy gap in CeNiSn by high magnetic fields, *Phys. Rev. B* 45 5740 (1992).

[102] K. Sugiyama, F. Iga, M. Kasaya, T. Kasuya and M. Date, Field-Induced Metallic State in YbB₁₂ under High Magnetic Field, *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 3946 (1988).

[103] P. Gegenwart, Q. Si and F. Steglich, Quantum criticality in heavy-fermion metals, *Nat. Phys.* 4, 186 (2008).

[104] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si and R. Ramazashvili, How do Fermi liquids get heavy and die?, J. Phys.: Condens. Matter 13, R723 (2001).

[105] Y. Tokiwa, P. Gegenwart, C. Geibel and F. Steglich, Separation of Energy Scales in Undoped YbRh₂Si₂ Under Hydrostatic Pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 123708 (2009).

[106] S. Friedemann, T. Westerkamp, M. Brando, N. Oeschler, S. Wirth, P. Gegenwart, C. Krellner, C. Geibel and F. Steglich, Detaching the antiferromagnetic quantum critical point from the Fermi-surface reconstruction in YbRh₂Si₂, *Nat. Phys.* 5, 465 (2009).

[107] J. Custers, P. Gegenwart, C. Geibel, F. Steglich, P. Coleman and S. Paschen,
Evidence for a Non-Fermi-Liquid Phase in Ge-Substituted YbRh₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.*104, 186402 (2010).

[108] P. G. Niklowitz, G. Knebel, J. Flouquet, S. L. Bud'ko and P.C. Canfield, Fieldinduced non-Fermi-liquid resistivity of stoichiometric YbAgGe single crystals, *Phys. Rev. B* 73, 125101 (2006).

[109] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson et al., Superconductivity and quantum criticality in the heavy-fermion system β -YbAlB₄, *Nat. Phys.* 4, 603 (2008)

[110] Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A.H. Nevidomskyy and P. Coleman (2010, unpublished).

[111] H. von Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H.G. Schlager, A. Schroeder, M. Sieck and T. Trappmann, Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability, *Phys. Rev. Lett.* 72, 3262 (1994).

[112] H. von Löhneysen, Non-fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system, *J. Phys.: Condens. Mater* 8, 9689 (1996).

[113] R. Küchler, N. Oeschler, P. Gegenwart, T. Cichorek, K. Neumaier, O. Tegus, C. Geibel, J.A. Mydosh, F. Steglich, L. Zhu et al., Divergence of the Grüneisen ratio at quantum critical points in heavy fermion metals, *Phys. Rev. Lett.* 91, 066405 (2003).

[114] S. Burdin, D. R. Grempel and A. Georges, Heavy-fermion and spin-liquid behavior in a Kondo lattice with magnetic frustration, *Phys. Rev. B* 66, 045111 (2002).

[115] Q. Si, Global magnetic phase diagram and local quantum criticality in heavy fermion metals, *Physica B* 378–380, 23 (2006).

[116] E. Lebanon and P. Coleman, Fermi liquid identities for the infinite- multichannel Anderson model , *Phys. Rev. B* 76, 085117 (2007).

[117] M. Vojta, Electronic properties of disordered valence-bond stripes in cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* 78, 144508 (2008).

[118] T. T. Ong and B. A. Jones, Analysis of the antiferromagnetic phase transitions of the 2D Kondo lattice, *Phys. Rev. Lett.* 103, 066405 (2009).

[119] P. Coleman and A. H. Nevidomskyy, Frustration and the Kondo Effect in Heavy Fermion Materials, *J. Low. Temp. Phys* 161, 182–202 (2010).

[120] P. W. Anderson, An Approximate Quantum Theory of the Antiferromagnetic Ground State, *Phys. Rev.* 86, 694 (1952).

[121] P. W. Anderson and P. Fazekas, On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet, *Philos. Mag.* 30, 423 (1974).

[122] B. S. Shastry and B. Sutherland, Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet, *Physica B*, 108, 1069 (1981).

[123] H. Kitazawa, A. Matsushita, T. Matsumoto and T. Suzuki, High pressure effect on the magnetic transition in heavy fermion systems CePd₂Al₃ and CePdAl, *Phys. B* 199–200, 28 (1994).

[124] Y. Isikawa T. Mizushima, N. Fukushima, T. Kuwai, J. Sakurai and H. Kitazawa, Magnetocrystaline Anisotrophy of Magnetic Dense-Kondo Compound CePdA1, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (Suppl. B), 117 (1996).

[125] Y. Isikawa, T. Kuwai, T. Mizushima, T. Abe, G. Nakamura and J. Sakurai, Disappearance of magnetic moments in CePd_{1-x}Ni_xAl, *Phys. B* 281–282, 365 (2000).

[126] V. Fritsch, N. Bagrets, G. Goll, W. Kittler, M. J. Wolf, K. Grube, C.-L. Huang, and H. v. Lohneysen, Approaching quantum criticality in a partially geometrically frustrated heavy-fermion metal, *Phys. Rev. B* 89, 054416 (2014).

[127] A. Donni, G. Ehlers, H. Maletta, P. Fischer, H. Kitazawa and M. Zolliker, Geometrically frustrated magnetic structures of the heavy-fermion compound CePdAl studied by powder neutron diffraction, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 11213 (1996).

[128] A. Oyamada, S. Maegawa, M. Nishiyama, H. Kitazawa and Y. Isikawa, Ordering mechanism and spin fluctuations in a geometrically frustrated heavy-fermion antiferromagnet on the Kagome-like lattice CePdAl: A NMR study, *Phys. Rev. B* 77, 064432 (2008).

[129] K. Katoh et al., Magnetic properties of YbTGe (T = Rh, Cu, Ag), J. Magn. Magn. Magn.Meter. 268, 212 (2004).

[130] T. Goto, S. Hane, K. Umeo, T. Takabatake and Y. Isikawa, Field-induced magnetic transitions and pressure-induced magnetic instability in CePdA1, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1159 (2002).

[131] K. Prokes et al., Magnetic order in CePdAl single crystal: Effect of magnetic field, *Phys. B* 385–386, 359 (2006).

[132] D. X. Li, S. Nimon, H. Kitazawa and Y. Shiokawa, Metastable magnetic behavior in geometrically frustrated compound CePdAl, *Physica B*, 378–380, 805 (2006).

[133] L. Balicas, S. Nakatsuji, H. Lee, P. Schlottmann, T. P. Murphy and Z. Fisk, Magnetic field-tuned quantum critical point in CeAuSb₂, *Phys. Rev. B* 72, 064422 (2005).

[134] S. M. Thomas, P. F. S. Rosa, S. B. Lee, S. A. Parameswaran, Z. Fisk and J. Xia, Hall effect anomaly and low-temperature metamagnetism in the Kondo compound CeAgBi₂, *Phys. Rev. B* 93, 075149 (2016).

[135] S. Paschen, T. Luhmann, S. Wirth, P. Gegenwart, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, P. Coleman and Q. Si, Hall-effect evolution across a heavy-fermion quantum critical point, *Nature (London)*, 432, 881 (2004).

[136] S. Friedemann, N. Oeschlera, S. Wirth, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, S. Paschen, S. Kirchner and Q. Si, Fermi-surface collapse and dynamical scaling near a quantum-critical point, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA 107, 14547 (2010).

[137] Y. Tokiwa, M. Garst, P. Gegenwart, S. L. Bud'ko and P. C. Canfield, Quantum Bicriticality in the Heavy-Fermion Metamagnet YbAgGe, Quantum bicriticality in the heavy-fermion metamagnet YbAgGe, *Phys. Rev. Lett.* 111, 116401 (2013).

[138] Y. Tokiwa, C. Stingl, M-S. Kim, T. Takabatake and P. Gegenwart, Characteristic signatures of quantum criticality driven by geometrical frustration, *Sci. Adv.* 1, e1500001 (2015).

[139] K. Mochidzuki, K. Kindo et al. Thermodynamic Investigation of Metamagnetic Transitions and Partial Disorder in the Quasi-Kagome Kondo Lattice CePdAl, *J. Phys. Soc. Jpn* 86, 034709 (2017).

[140] S. Lucas, O. Stockert, H. v. Lohneysen et al., Entropy Evolution in the Magnetic Phases of Partially Frustrated CePdAl, *Phys. Rev. Lett.* 118, 107204 (2017).

[141] V. Fritsch, S. Lucas, Z. Huesges, A. Sakai, W. Kittler, C. Taubenheim, S. Woitschach, B. Pedersen, K. Grube, B. Schmidt, P. Gegenwart, O. Stockert and H. v. Löhneysen, CePdAl - a Kondo lattice with partial frustration, *J. Phys.: Conf. Ser.* 807, 032003 (2017).

[142] W. Knafo, D. Aoki, D. Vignolles, B. Vignolle, Y. Klein, C. Jaudet, A. Villaume,
C. Proust and J. Flouquet, High-field metamagnetism in the antiferromagnet CeRh₂Si₂, *Phys. Rev. B* 81, 094403 (2010).

[143] J. Custers et al., The break-up of heavy electrons at a quantum critical point, *Nature (London)* 424, 524 (2003).

[144] S. Friedemann, T. Westerkamp, M. Brando, N. Oeschler, S. Wirth, P. Gegenwart, C. Krellner, C. Geibel and F. Steglich, Detaching the antiferromagnetic quantum critical point from the Fermi-surface reconstruction in YbRh₂Si₂. *Nature Phys.* 5, 465-469 (2009).

[145] J. Custers, P. Gegenwart, C. Geibel, F. Steglich, P. Coleman and S. Paschen, Evidence for a Non-fermi-liquid phase in Ge-substituted YbRh₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.* 104, 186402 (2010).

[146] T. Tomita, K. Kuga, Y. Uwatoko, P. Coleman and S. Nakatsuji, Strange metal without magnetic criticality. *Science* 349, 506 - 509 (2015).

[147] R. Küchler, C. Stingl, Y. Tokiwa, M. S. Kim, T. Takabatake and P. Gegenwart, Uniaxial stress tuning of geometrical frustration in a Kondo lattice. *Phys. Rev. B* 96, 241110 (R) (2017).

发表文章目录

[1] **Jiahao Zhang**, Sile Hu, Hengcan Zhao, Pu Wang, A. M. Strydom, Jianlin Luo, Frank Steglich and Peijie Sun, Magnetotransport properties of CeRu₂Al₁₀: Similarities to URu₂Si₂, *Phys. Rev. B* 94, 235120 (2016).

[2] **Jiahao Zhang**, Hengcan Zhao, Meng Lv, Sile Hu, Yosikazu Isikaw, 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).

[3] **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, *Chin. Phys. B* 27, 097103 (2018).

[4] Peijie Sun, Beipei Wei, **Jiahao Zhang**, Jan M. Tomczak, A.M. Strydom, M. Søndergaard, Bo B. Iversen and Frank Steglich, Large Seebeck effect by charge-mobility engineering, *Nat. Commun.* 6, 7475 (2015).

[5] Beipei Wei, **Jiahao Zhang**, Peijie Sun, Wenquan Wang, Nanlin Wang and Frank Steglich, Nernst effect of the intermediate valence compound YbAl3: revisiting the thermoelectric properties, *J. Phys.: Condens. Matter* 27,105601 (2015).

[6] Hengcan Zhao, **Jiahao Zhang**, Sile Hu, Yosikazu Isikawa, Jianlin Luo, Frank Steglich, and Peijie Sun, Temperature-field phase diagram of geometrically frustrated CePdAl, *Phys. Rev. B* 94, 235130 (2016).

[7] 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).

[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] Honghong Wang, Jing Guo, Eric D. Bauer, Vladimir A. Sidorov, Hengcan Zhao, **Jiahao Zhang**, Yazhou Zhou, Zhe Wang, Shu Cai, Ke Yang, Aiguo Li, Xiaodong Li, Yanchun Li, Peijie Sun, Yi-feng Yang, Qi Wu, Tao Xiang, J. D. Thompson and Liling Sun, Superconductivity in pressurized CeRhGe₃ and related non-centrosymmetric compounds, *Phys. Rev. B* 97, 064514 (2018).

[10] Honghong Wang, Jing Guo, Eric D. Bauer, Vladimir A. Sidorov, Hengcan Zhao, **Jiahao Zhang**, Yazhou Zhou, Zhe Wang, Shu Cai, Ke Yang, Aiguo Li, Xiaodong Li, Yanchun Li, Peijie Sun, Yi-feng Yang, Qi Wu, Tao Xiang, J. D. Thompson and Liling Sun, Anomalous connection between antiferromagnetic and superconducting phases in the pressurized noncentrosymmetric heavy-fermion compound CeRhGe₃, *Phys. Rev. B* 99, 024504 (2019).

[11] Hengcan Zhao, **Jiahao Zhang**, Meng Lv, 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 out of frustrated magnetism in a strongly correlated metal, in review.

致 谢

物理所应该是国内凝聚态物理最顶尖的科研单位,从清洁能源实验室到极端 条件实验室,囊括了凝聚态物理几乎所有的研究领域。尤其是最近在铁基超导、 铬基超导和拓扑材料的研究,已经使物理所跻身国际最前沿的凝聚态物理单位之 中。这里有非常先进的实验条件和良好的学术氛围,为科研工作者的研究提供了 极大的便利和良好的环境。我非常有幸地在物理所攻读博士学位,在即将离开之 际,我想对那些曾经帮助和指导过我的老师、同学以及无私支持自己的家人表达 自己内心最真诚的感谢。

首先我要感谢我的导师孙培杰研究员。孙老师是一位非常宽容、认真、负责、 独立、很有想法的老师,并且给学生非常大的空间,允许学生做些自己的实验, 并且从不会一味地 push 学生。孙老师做科研有两个非常突出的特点:一是独立 性,这是我最佩服的一点,凝聚态物理主体是实验物理,许多热门的研究都是建 立在广泛的合作之上,但是孙老师就是一个特例,完全独立地做着科研,在重费 米子和热电研究中,发现了一系列非常有趣的现象,这点很大程度上归功于孙老 师的动手能力,设计并搭建了专门的热电测量体系,事实上,很多实验老师并不 太了解仪器搭建。二是故事性,凝聚态物理一般研究固体材料,很多工作很像实 验报告,只是简单介绍性质,并没有太多物理内容,但是孙老师不同,总能从不 同的角度去挖掘其中的物理,给出合理的 story,使文章内容变得丰富起来。我对 孙老师在生活上最深的印象就是对家庭非常负责,我非常钦佩,这点对我的影响 非常深远,可以说改变了我的人生观,科研工作是十分繁忙的,但是孙老师每天 都坚持在家吃饭,周末要抽出很多时间陪家人,对于物理所的老师而言,这是非

我还要感谢其他老师, 雒建林老师是一个非常平易近人的人, 与他交流非常 轻松, 可以没有顾虑地讨论问题。非常感谢郑萍和苏少奎老师对 PPMS 和 VSM 使用进行的指导, 在我做实验初期从他们身上学习很多实验技巧以及经验。王瀑 老师非常专业、细心地做事风格给我留下深刻的印象, 石友国老师勤奋的工作也 让我十分佩服。新回来的李岗老师和谌志国老师勤奋以及特色的工作也给我留下 很深的印象。

117

另外我还要感谢在物理所几年相处的同学,在我本科毕业设计时期,胡丙峰 和程兵师兄在实验上非常细心地指导我,并且耐心地讲解物理图像,米振宇师兄 刚好是我室友,晚上我们经常讨论物理问题,是我非常怀念的时光。研一集体教 学会所之后,非常感谢韦贝佩师姐、吴伟、杨崇立、吴德胜和范国志师兄实验上 的帮助,还要感谢我同级同学项俊森、赵斌、徐远冀、黄忠学、王瑞和朱长江以 及师弟师妹赵恒灿、胡斯勒、石洪吉、吕孟、王振、邵玉婷、李延杰、那世航、 李文辉等同学,感谢我们一起度过这几年时光。

最后特别感谢我的父亲、母亲、姐姐和姐夫,感谢你们一直以来对我的支持 与理解,你们是我生命中最重要的人。