自旋阻挫重费米子体系中的量子相变

孙培杰[↑] 赵恒灿 (中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

Quantum phase transitions in geometrically frustrated heavy-fermion compounds

SUN Pei-Jie[†] ZHAO Heng-Can

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘 要 近藤效应和RKKY 交换相互作用的竞争决定了多数重费米子化合物的基态性 质。通过压力、磁场等非热力学参量调控,该类材料能够在绝对零温附近实现费米液体和磁有 序相之间的连续转变,提供了研究量子相变的理想平台。另一方面,在绝缘的量子磁体中,自 旋阻挫引起的量子涨落抑制低温下长程磁有序的发生,导致自旋液体相等新奇物态的产生。在 近藤晶格中引入自旋阻挫将给重费米子材料提供一个新的调控维度,深刻改变该类材料的量子 临界相图,是重费米子材料领域的一个新颖研究方向。文章首先介绍阻挫重费米子体系的研究 背景,然后针对 CePdAI 的物性展开讨论,探讨阻挫对重费米子材料量子临界物性的影响以及 量子临界相的普适性。

关键词 重费米子,自旋阻挫,量子相变,量子临界相

Abstract The competition between the Kondo effect and the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida exchange interaction determines the ground state of most heavy-fermion compounds. By employing non-thermal tuning parameters like pressure and magnetic field, Fermi liquids and magnetically ordered phases can be tuned smoothly to each other in these compounds, offering an ideal playground for quantum criticality. On the other hand, spin frustration is an effective approach to produce novel quantum phenomena such as spin liquids in insulating quantum magnets. Introducing spin frustration into heavy fermion systems will profoundly affect their ground state, and is emerging as a new research direction. Following a brief introduction to frustrated heavy-fermion compounds, we will first describe our recent work on frustrated CePdAl, and then discuss the observed quantumcritical phase that is intimately related to spin frustration.

Keywords heavy fermion, spin frustration, quantum phase transition, quantum critical phase

1 引言

近藤晶格体系可以实现从长程磁有序到非磁 性重费米子液体相的量子相变。不同于传统的热 力学相变,量子相变是在绝对零温附近发生的, 由量子涨落主导的相变过程,和非常规超导、非 费米液体行为密切相关,是凝聚态物理的前沿研 究领域之一^[1]。重费米子体系量子相变研究的核心 内容是近藤效应和Ruderman—Kittel—Kasuya— Yosida (RKKY)交换相互作用之间的竞争及其描述 下的Doniach相图^[2]。二者的能量尺度都依赖于传 导电子和局域电子的反铁磁自旋耦合,即近藤耦 合*J*_k,却具有不同的依赖关系。当近藤效应的能 量尺度更高时,局域磁矩被传导电子屏蔽,体系

2020-07-21收到

† email: pjsun@iphy.ac.cn
DOI:10.7693/wl20200902

趋于形成具有高度重整化能带的重费米子液体态;当RKKY交换相互作用的能量尺度更高时,体系形成长程磁有序相。量子相变发生于二者的能量尺度相当的相空间附近,含有丰富的低能物理现象,一般通过压力、磁场或掺杂等非热力学调控手段获得。理论上,重费米子体系中的量子相变是朗道相变理论框架内的序参量量子涨落导致的传统型量子相变,还是需要考虑局域近藤效应破坏过程的非传统型量子相变,是一个受到广泛关注的热点问题^[1]。接下来我们可以看到,因为局域近藤效应的破坏意味着重费米子体系中f电子的局域一非局域或者费米面大小的变化,在这个框架下,我们能够比较统一且直观地理解自旋阻挫对重费米子体系量子临界相图的影响。

另一方面,在某些特殊结构下,一个相互作 用的自旋系统中会出现无法同时满足所有格点能 量最小化的情况,导致自旋阻挫效应的产生。这 也是凝聚态物理中的前沿研究领域之一。二维三 角格子上反铁磁关联的伊辛自旋是一个典型的例 子:假定其中两个自旋在反铁磁关联的作用下反 向排列,第三个自旋将无法唯一地决定取向(图 1)。在具有几何阻挫结构的、绝缘的量子自旋体 系中,阻挫导致的零点量子涨落会抑制长程磁有 序的产生,形成自旋液体^[3]。自旋阻挫效应的相



图1 自旋阻挫和近藤效应共存的三角晶格。一方面,阻挫效 应引起局域自旋的量子涨落,另一方面,近藤效应屏蔽局域 自旋

关研究主要关注量子涨落明显的低自旋(S=1/2)体 系,比如具有局域d电子的莫特绝缘体等。一定 意义上,近藤效应和自旋阻挫效应具有类似点, 比如,二者都会导致非磁性基态。但是,两个物 理过程有本质的区别:近藤效应是典型的多体物 理过程,局域磁矩在传导电子的自旋翻转散射过 程中被屏蔽,而阻挫体系一般不存在传导电子, 自旋阻挫引起的量子涨落阻碍磁有序的产生,但 并不屏蔽局域磁矩。

2 当近藤晶格遇见自旋阻挫

在对重费米子材料的量子相变研究取得一定 积累之后,自旋阻挫对近藤晶格体系的影响引起 了研究者的巨大兴趣⁽⁴⁻⁶⁾。随着自旋阻挫程度的增 加,即使在没有传导电子和近藤效应的情况下, 体系也会发生磁有序到无序的量子相变⁽³⁾。通过 在近藤体系中引入自旋阻挫,阻挫导致的量子涨 落将在Doniach相图中引入一个新的基态调控维 度,影响近藤效应和RKKY相互作用的竞争。这 种情况下,基态性质不再是显而易见的问题:如 果考虑近藤过程,局域自旋会被屏蔽而形成近藤 单态,相反,如果考虑阻挫效应,增强的量子涨 落将抑制磁有序,形成自旋液体态。可以想象, 在阻挫近藤晶格的低温物性中,近藤和阻挫效应 既存在合作,也存在竞争(图1)。

在对典型反铁磁重费米子材料YbRh₂Si₂的研究过程中,人们已经意识到阻挫可能影响到了该体系的量子临界相图。通过对该材料掺杂Ir或Ge,发现反铁磁相变被完全抑制的量子临界点和f电子局域—非局域变化引起的费米面重构的量子临界点逐渐分离开^[7]。也就是说,在反铁磁奈尔温度被抑制到绝对零温以后,系统进入重费米子液体相之前的有限相空间内,出现了一个未知的量子临界区域^[7]。该材料虽然没有明显的几何阻挫,但是最近邻和次近邻格点的RKKY相互作用的竞争会导致自旋阻挫效应,这是否和新奇量子态有关是一个非常有趣的问题^[5]。自旋阻挫效应在一定程度上被讨论的重费米子体系还包括具有近似Kagome 晶格的YbAgGe^[8]、烧绿石结构的Pr₂Ir₂O^[9],

以及 Shastry—Sutherland 晶格的 Yb₂Pt₂Pb^[10]。比 如,在YbAgGe中,施加磁场先后抑制了三个磁 性相变后,在接下来很宽的磁场范围内都观测到 了非费米液体行为,其起源和自旋阻挫是否有关 仍待进一步研究^[8]。

为了理解超出Doniach相图的复杂量子态, 多位研究者都曾尝试构建包括自旋阻挫影响在内 的更加普适的近藤晶格基态相图[4-6],其核心结论 可以通过图2进行概括。除了温度(T)和近藤耦合 强度(J_k)的参量轴以外,我们需要引入一个和自旋 阻挫有关的量子涨落轴(Q)。 $J_{K}=0$ 的T-Q相图描 述了绝缘量子磁体的磁有序态随着0的增大逐渐 被抑制而变为自旋液体态的过程,因为不存在传 导电子和局域磁矩的耦合问题,这个过程相对容 易理解。Q=0的T— J_{κ} 相图起源于传统的Doniach 理论框架,描述了非阻挫近藤体系中的磁有序态 和重费米子液体态之间的变化,这里不再赘述。 接下来,我们考虑T=0K下的J_k---0相图。在相 对弱的近藤耦合和量子涨落区域,体系呈现反铁 磁有序相。增大J_k和Q都可以引起从磁有序相向 顺磁相的量子相变,物理机制却不同。增强近藤 耦合会导致顺磁L相的产生,L表示大费米面, 意味着局域磁矩通过近藤屏蔽而被束缚于近藤单 态,从而增大费米面的体积,形成重费米子液体 态。另一方面,增强阻挫效应导致顺磁 S 相的产 生,S表示传导电子所构成的小费米面。这里实 际上是无序的局域磁矩和传导电子相互解耦并共 存的量子顺磁相,也是潜在的金属自旋液体相。 值得注意的是,除了磁有序和无序相之间的磁性 量子相变(红线),大小费米面顺磁相之间也可以 发生量子相变,对应于f电子局域-非局域的变

化过程(蓝线)。这一过程有时 也被称为f电子的轨道选择莫 特相变,可以用近藤破坏模型 来描述,因为其物理过程仍然 存在一定的争议,我们以点线 表示。实际上,即使在反铁磁 相以内,随着J_k的增加也有部 分材料会出现f电子局域—非局 域的量子相变,对应从局域磁 矩反铁磁相到巡游型自旋密度波反铁磁相的变化。

接下来,我们重点介绍阻挫重费米子体系 CePdAl的量子临界物性。通过压力和磁场调控, 我们可以观测到该体系由反铁磁S相通过量子相 变进入顺磁S相,在经历了这个具有非费米液体 行为的量子临界相以后,再次发生费米面由小到 大的莫特型量子相变,进入顺磁L相,即重费米 子液体相。实验结果显示,磁性和费米面变化的 量子临界点的分离,以及量子临界顺磁相的产 生,都和自旋阻挫有密切的关系。

3 CePdAI中自旋阻挫效应和重费米子 态的共存和竞争

重费米子化合物CePdAl具有ZrNiAl型的六 方晶结构(图3(a))。基面上磁性铈原子的排列构成



图2 阻挫近藤晶格中的量子相变和不同量子态在温度(T)、 近藤耦合(J_k)和量子涨落(Q)三维参数空间内的变化示意图(L 和S分别对应费米面的大小)



图3 (a) CePdAl的晶体结构示意图; (b)基于准Kagome基面内最近邻铁磁相互作用(*J*₁>0) 和次近邻反铁磁相互作用(*J*₂<0),理论推测的磁结构和实际观测基本一致¹¹²

了近似二维Kagome格子的几何阻挫结构,并沿着 c 轴堆叠。铈原子在基面内的最近邻间距是 3.722 Å,小于基面间的最近邻间距4.233 Å,因 此,基面内的自旋交换相互作用对于决定磁结构 起主导作用。该化合物中铈原子的洪特多重态*J*= 5/2 在晶体场作用下进一步分裂为3个二重简并



图4 CePdAI的直流磁化率随温度的变化。T_m≈4K处的宽 峰反映了反铁磁短程关联的开始。插图是磁化率对温度求 导,尖峰对应奈尔温度T_N



图5 (a)低温下交流磁化率随磁场的演化曲线;(b) CePdAl 在低温下的磁场一温度相图^[17]。a、b、c表示三个不同的反 铁磁相,p是量子顺磁相。彩色等值图反映了恒定温度下电 阻率对磁场的导数变化

态,其中第一激发态的能级和Kramers磁性基态 相差150 K以上,形成了有效自旋为S=1/2的磁性 体系。CePdA1的近藤温度 $T_{K}\approx 6$ K,从比热等热力 学测定得到的反铁磁转变奈尔温度为 $T_{N}=2.7$ K, 电子有效质量为 $\gamma=270$ mJ·mol·K⁻²。仅从以上物 性判断,该化合物表现为一个典型的反铁磁重费 米子材料^[11]。

最早发现该材料阻挫效应的实验结果来自于 中子衍射^[13]。奈尔温度以下的中子衍射表明,仅 有2/3的铈原子参与了磁有序,形成了基面内两个 铁磁链。两个铁磁链间具有较强的反铁磁相互作 用^[13],中间是被近藤屏蔽的1/3铈原子(图3(b))。 不同于典型的长程磁有序行为,该材料的磁性布 拉格峰在奈尔温度以下随着降温变得更宽。基于 以上实验结果,理论研究指出,自旋阻挫是形成 该材料部分磁有序的主要原因^[12]。当考虑Kagome 面内最近邻交换相互作用J.为铁磁性,面内次近 邻交换相互作用J.为反铁磁性时(图3(b)中虚线 连接的三角形部分),理论上可以获得和实验相 对应的部分磁有序结构。因此,阻挫的次近邻反 铁磁交换相互作用对该材料的磁结构起了重要 作用。

该材料的一些宏观物性同样反映了自旋阻挫 的影响。如图4所示,沿c轴测量的直流磁化率在 $T_m=4$ K具有一个宽峰,但是热力学测定显示的奈 尔温度其实在T_N=2.7 K,后者可以在磁化率对温 度的导数中明显看出(图4插图)。反铁磁相变发生 在磁化率宽峰以下的更低温度这一奇特磁性行为 在其他阻挫体系中也有体现,比如,具有蜂窝状 晶格的磁性莫特绝缘体 Na₂IrO₃^[14]。和直流磁化率 相比, NMR 实验所测得的 1/T₁T 在 T_N=2.7 K 显示 了由反铁磁相变导致的尖峰^[15]。这一结果表明, 尽管静态磁化率在4K以下开始下降,受自旋阻 挫影响, 动态磁化率中的 $q \neq 0$ 成分在4 K 以下继 续增强,直至长程反铁磁有序的发生。以上磁性 特征一定程度上反映了自旋阻挫对磁有序行为的 普适影响。另外,受晶体场效应的影响,该材料 的磁化率表现出强烈的各向异性,符合伊辛自旋 的特征。

4 自旋阻挫影响下的量子相变

磁场是一个简单的实现量子相变的调控参 量。图 5(a)显示 CePdA1 在 T=0.08 K 的极低温下沿 c轴变化静态磁场所测得的交流磁化率。除了3个 已知的一级变磁相变点 B_{ab} 、 B_{bc} 和 B_{cp} 外,在顺磁 态相内的B=4.5 T附近, 交流磁化率显示一个异常 的鼓包。以上复杂的量子态变化可以通过图5(b) 的相图来描述:不同于常规的扇形量子临界相 图,在阻挫影响下,CePdAl的温度-磁场相图非 常复杂,短程关联温度Tm和奈尔温度TN都随着磁 场的增加而逐步降低,在4T附近,当二者被抑 制到1K附近时,从二者的竞争中演化出了上述3 个一级变磁相变,分别对应反铁磁态a、b、c的 临界磁场。精密的极低温比热测量得到了大致一 样的相图^[16]。关注顺磁区域可以发现在变磁相变 发生以后的一个有限磁场空间内,可能存在一个 奇特的顺磁相(图5中的p相)。该相附近的磁性测 量显示,磁化率随着降温而增强,但进入p相后 表现为随温度不变的平台[17]。有趣的是,霍尔效 应的测量结果支持在B=B*处由小到大的费米面变 $(\mathbb{L}^{[17]})$,表明该临界顺磁相具有小费米面,在 $B > B^*$ 的更高磁场下体系进入重费米子液体态。

考虑自旋阻挫导致的量子涨落后,反铁磁有 序在弱近藤耦合下已经可以被抑制,而此时近藤 单态仍未形成,因此,奇特的临界顺磁相的产生 很可能是阻挫近藤体系中的一个普适现象。很遗 憾,尽管众多实验结果已经表明该材料中存在很 强的自旋阻挫效应,早期对该材料的量子临界行

加化学压力。图 6(a) 显示不同替代浓度(x) 下的比 热测量结果。随着x的增加, 奈尔温度TN逐渐被 抑制。前期研究已经表明, x=0.144是TN被抑制到 绝对零温的临界替代量^[19]。但是,在对应更大压力 的x=0.2的样品中,磁性比热C44/T仍然随着降温呈 现logT形式的增加,表现为非费米液体行为。费 米液体态所期待的C44/T为常数的行为在更高的替 代量x=0.4时才得以实现。静水压力下的实验得到 了一致的结果。尽管pel≈0.9 GPa的静水压力是反 铁磁有序被完全抑制的临界压力^[20],我们在高于该 压力的相当大的压力范围内(0.9—1.7 GPa),仍然 观测到了电阻率的非费米液体行为(图6(b))。在反 铁磁有序消失的临界压力(p=0.93 GPa)附近,零温 附近电阻率的温度指数n=1.4,随着加压,n逐渐 增加,直到p。=1.7 GPa左右时,典型的费米液体 行为(n=2)才得以恢复^[18]。

5 从量子临界点到量子临界相

基于压力和磁场下的交流磁化率、电阻率以 及比热等实验结果,我们可以构建如图7(a)所示 的温度一压力相图。随着加压,体系在pel经历反 铁磁量子临界点进入量子顺磁态,在这里表现出 非费米液体行为。进一步加压,量子顺磁态被抑 制,在pe2经历费米面由小到大(f电子的局域—非 局域)的量子过渡后,形成费米液体态。和温度— 磁场相图(图5(b))相比,温度—压力相图中(图7 (a))不存在复杂的一级磁性相变,量子临界相的 存在显得清晰明了。因为pe2也是Tm(p)线在零温

为研究都忽略了反铁磁量子临 界点以外的顺磁区域。为了深 入探索自旋阻挫影响下的量子 临界物性,我们开展了化学压 力和静水压力对该材料的调控 研究。和磁场相比,压力不会 引起基态的塞曼劈裂而影响电 阻率等物性,是一个更加单纯 的调控参量。

在 CePdAl 中通过用同族 元素 Ni 替代 Pd,可以实现施



图6 (a) CePd_{1-x}Ni_xAl中起源于4f电子的磁性比热, x=0.144 是反铁磁有序温度被完全抑制的临界替代浓度, (b)在量子临界相附近几个不同压力下的电阻率随温度的变化曲线¹¹⁸

下和压力轴的交汇点,所以量子临界相产生于从 长程有序温度T_N被完全抑制到短程有序温度T_m被 完全抑制的相空间内。从图4可以知道,T_m是阻 挫引起的短程自旋关联的特征温度,因此可以推 测,量子临界相的产生和自旋阻挫具有直接的关系。

反铁磁量子临界点, 费米面由小到大发生重 构的量子临界点, 以及量子临界相的关系可以更 加明确地体现在零温下的压力—磁场相图内(图7 (b))。彩色等值图表示零温附近电阻率的温度指 数。相图左下角的低压力和低磁场的相空间是部 分反铁磁有序相。右上角的高压力和高磁场区域 是重费米子液体相。在磁性相和费米液体相之间 的量子临界相区域, 该材料表现出非费米液体相之间 的量子临界相区域, 该材料表现出非费米液体有 为, 即电阻率的温度指数为1≤n<2。通过霍尔测 量, 我们知道大小费米面的重构发生于量子临界 相和费米液体相之间, 即图7(b)中的蓝线位置^[18]。 因此, 非费米液体量子临界相的费米面是仅仅由 传导电子构成的小费米面。值得注意的是, 电阻率



图 7 (a)零磁场下 CePdAl 的温度一压力相图^[18]; (b)零温附近 CePdAl 的压力一磁场相 图。两个图中的彩色等值图都反映了零温附近电阻率的温度指数*n* 的变化, (b)图中高磁 场下的留白是因为塞曼效应对电阻率的影响导致电阻率的温度系数不再反映非费米液体 的行为^[18]



图8 重费米子体系中无自旋阻挫(a)和有自旋阻挫(b)时的量子临界示意相图(δ表示非热力 学调控参量)^[21]

的线性温度变化仅仅发生在 2—3 T、0.8—1.0 GPa 左右的相空间内,而不是反铁磁量子临界点附 近,尽管在 p>0.8 GPa的压力下,3个一级变磁相 变已经变成了一个二级连续相变。以上现象暗示 着线性电阻率行为和费米面变化的莫特型量子临 界点有关。图7(b)中的量子临界相在有限温度下 和自旋阻挫引起的短程有序态相连接(图7(a)),进 一步证实量子临界相是一个长程磁有序被完全抑 制,但是4f电子的退局域化仍未发生的一个奇异 金属相,是潜在的金属自旋液体相。另外,从非 费米液体相到重费米子液体相的量子相变,在高 压力下(p>1.0 GPa)变成了展宽的量子过渡区(图7 (b)中蓝色点线)。

6 总结和展望

通过详细研究阻挫重费米子体系CePdAl的基态相图,我们发现自旋阻挫可以导致磁性量子临

界点和费米面大小变化的莫 特型量子相变点相互分离, 形成具有非费米液体行为的 量子临界相。如果说,在没 有阻挫或很弱的阻挫效应 下,这两类量子临界点相互 依赖并经常重合,那么,随 着阻挫程度的增加并导致量 子涨落的增强,在相对弱的 近藤耦合和局域自旋仍然安 定存在的情况下,磁有序已 经被抑制。因此,我们认为 磁性量子临界点和莫特型量 子临界点的分离是阻挫近藤 体系的普话现象(图8),相关 研究对真正的莫特相变附近 的量子临界行为研究也具有 重要的参考意义。本文中所 描述的实验结果意味着近藤 效应和自旋阻挫的共存是形 成广域相空间内安定量子临 界相的重要因素,实现了远

离磁性量子临界点的非费米液体行为,为更好地 理解奇异金属态的形成机制奠定了基础。关于该方 向的研究刚刚开始,很多重要的物理问题亟待进 一步研究,比如,量子临界相的理论描述,其附近 是否存在非常规超导等。我们期待对于阻挫重费

参考文献

- [1] Si Q, Steglich F. Science, 2010, 329:1161
- [2] Doniach S. Physica B & C, 1977, 91:231
- [3] Balents L. Nature, 2010, 464: 199
- [4] Si Q. Physica Status Solidi B, 2010, 247(3): 476
- [5] Coleman P et al. J. Low Temp. Phys., 2010, 161:182
- [6] Tokiwa Y. Nat. Mater., 2014, 13:356
- [7] Friedemann S. Nature Phys., 2009, 5:465
- [8] Tokiwa Y. Phys. Rev. Lett., 2013, 111: 116401
- [9] Nakatsuji S. Phys. Rev. Lett., 2006, 96:087204
- [10] Kim M S. Phys. Rev. Lett., 2013, 110(1):017201
- [11] Kitazawa H *et al*. Physica B, 1994, 199–200:28

米子材料的新认识能够激发研究者探索和理解阻 挫关联电子体系中新物态的兴趣。

致谢 感谢杨义峰, Yosikazu Isikawa, Qimiao Si和Frank Steglich在相关工作中的讨论。

- [12] Nunez-Regueiro M D. Physica C, 1997, 282-287: 1885
- [13] Dönni A et al. J. Phys.: Condensed Matter, 1996, 8: 11213
- [14] Singh Y. Phys. Rev. Lett., 2012, 108:127302
- [15] Oyamada A. Phys. Rev. B, 2008, 77:064432
- [16] Lucas S. Phys. Rev. Lett., 2016, 118:107204
- [17] Zhang J et al. Physical Review B, 2018. 97:235117
- [18] Zhao H et al. Nat. Phys., 2019, 15: 1261
- [19] Fritsch V. Phys. Rev. B, 2014, 89:054416
- [20] Goto T. Phys. Chem. Solids, 2002, 63: 1159
- [21] Ramires A. Nat. Phys., 2019, 15:1212



Your Partner for High Precision in Positioning and Metrology.